

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

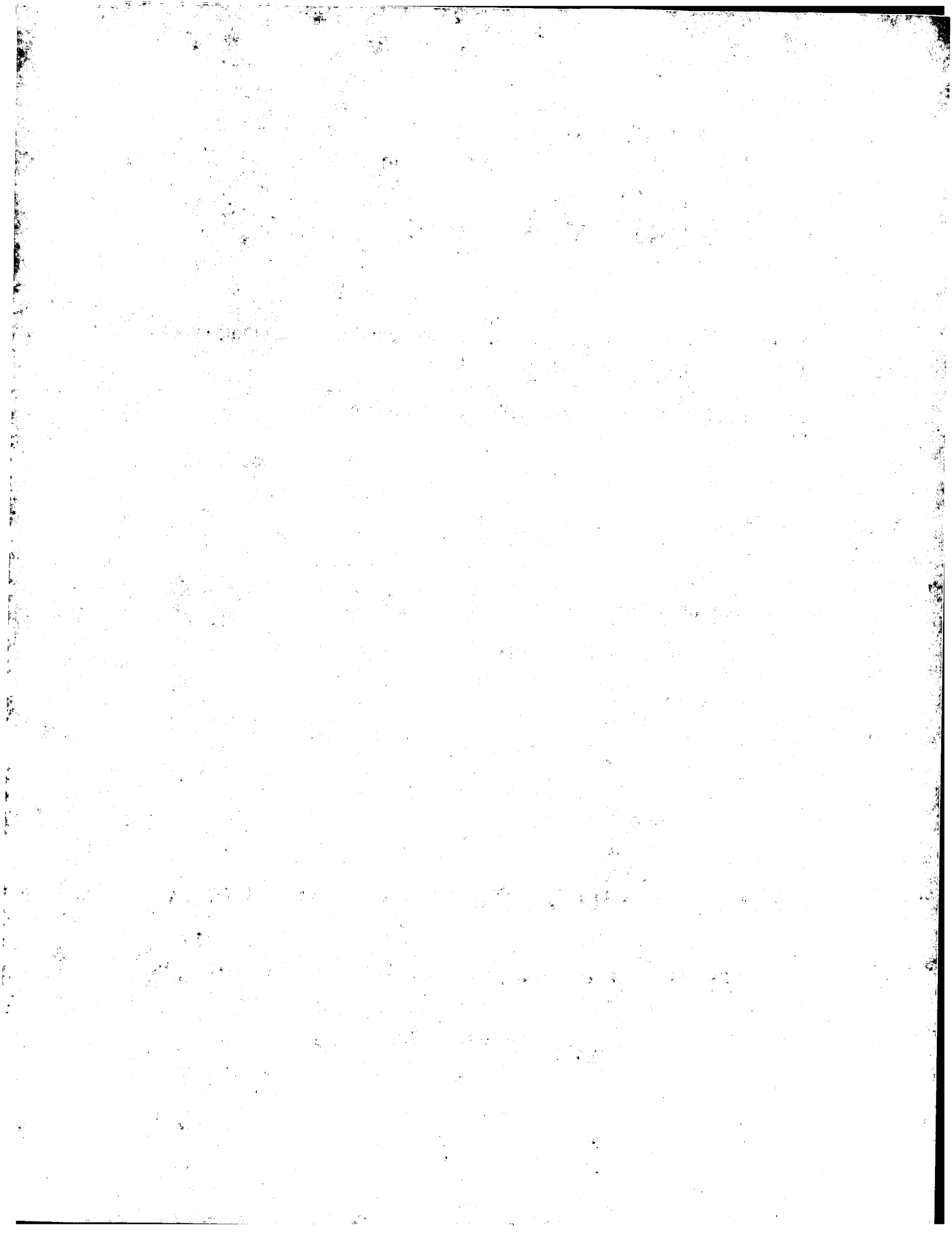
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



Instituto  
Mexicano  
de la Propiedad  
Industrial



(11) **MX 9909399 A**

(12)

### SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **30/04/2000** (51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C11D 03/00, C11D 17/06,**  
**C11D 03/20, C11D 03/10,**  
(22) Fecha de presentación: **13/10/1999** **C11D 07/12**  
(21) Número de solicitud: **9909399**

(86) Número de solicitud PCT: **IB 98/00562**

(30) Prioridad(es): **14/04/1997 EP 97870048.2**

(71) Solicitante:  
**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY**  
**One Procter & Gamble Plaza 45202 Cincinnati OH US**

(72) Inventor(es):  
**LUCA SPADONI**  
**Via Santorre Di Santarosa, 30 Roma 00149 IT**  
**ROBERTO MORELLISYLVESTRE CANCEILRICHARD**  
**TIMOTHY HARTSHORN**

(74) Representante:  
**OSCAR M. BECERRIL**  
**Thiers No. 251 Piso 12 Miguel Hidalgo D.F. 11590 MX**

(54) Título: **COMPOSICIONES EFERVESCENTES Y GRANULOS EFERVESCENTES SECOS.**

(54) Title: **EFFERVESCENT COMPOSITIONS AND DRY EFFERVESCENT GRANULES**

#### (57) Resumen

La presente invención describe gr nulos efervescentes secos que comprenden un cido, una fuente de carbonato y opcionalmente un aglutinante, en donde dicho cido, fuente de carbonato y opcionalmente aglutinante est n en proximidad física cercana; la invención describe también composiciones granuladas que contienen materiales efervescentes que comprenden un cido y una fuente de carbonato, la cual tiene un Índice de Efervescencia (EI) de por lo menos 50; las composiciones granuladas se pueden obtener incorporando dichos gr nulos efervescentes secos preformados en dichas composiciones granuladas, especialmente composiciones detergentes; se obtiene una efervescencia mejorada cuando se diluyen estas composiciones detergentes granuladas con agua para obtener un líquido de lavado/remojo, dando como resultado entonces características mejoradas de disolución/suministro y rendimiento mejorado de remoción de manchas sobre telas sucias.

#### (57) Abstract

The present invention discloses dry effervescent granules comprising an acid, carbonate source and optionally a binder, wherein said acid, carbonate source and optionally binder are in close physical proximity. The invention also discloses granular compositions, containing effervescence material comprising an acid and a carbonate source, which has an effervescence index (EI) of at least 50. The granular compositions may be obtainable by incorporating said pre-formed dry effervescent granules into said granular compositions, especially detergent compositions. Improved effervescence is obtained when diluting these granular detergent compositions with water to obtain a washing/soaking liquor, resulting thereby in improved dissolution/dispensing characteristics and improved stain removal performance on soiled fabrics.

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>6</sup> : C11D 3/00, 17/06, 3/20, 3/10, 7/12		A1	(11) International Publication Number: WO 98/46716
		(43) International Publication Date:	22 October 1998 (22.10.98)
(21) International Application Number: PCT/IB98/00562		(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) International Filing Date: 14 April 1998 (14.04.98)		<b>Published</b> With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.	
(30) Priority Data: 97870048.2 14 April 1997 (14.04.97) EP (34) Countries for which the regional or international application was filed: BE et al.			
(71) Applicant (for all designated States except US): THE PROCTER & GAMBLE COMPANY [US/US]; One Procter & Gamble Plaza, Cincinnati, OH 45202 (US).			
(72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): SPADONI, Luca [IT/IT]; Via Santorre di Santarosa, 30, I-00149 Rome (IT). MORELLI, Roberto [IT/IT]; Via del Murillo, 53, I-00128 Rome (IT). CANCELLI, Sylvestre [FR/GB]; 12 Oakfield Drive, Killingsworth, Newcastle upon Tyne NE12 0YY (GB). HARTSHORN, Richard, Timothy [GB/GB]; 139 Dene Road, Wylam, Northumberland NE41 8EY (GB).			
(74) Agents: REED, T., David et al.; The Procter & Gamble Company, 5299 Spring Grove Avenue, Cincinnati, OH 45217 (US).			
(54) Title: EFFERVESCENT COMPOSITIONS AND DRY EFFERVESCENT GRANULES			
(57) Abstract <p>The present invention discloses dry effervescent granules comprising an acid, carbonate source and optionally a binder, wherein said acid, carbonate source and optionally binder are in close physical proximity. The invention also discloses granular compositions, containing effervescence material comprising an acid and a carbonate source, which has an effervescence index (EI) of at least 50. The granular compositions may be obtainable by incorporating said pre-formed dry effervescent granules into said granular compositions, especially detergent compositions. Improved effervescence is obtained when diluting these granular detergent compositions with water to obtain a washing/soaking liquor, resulting thereby in improved dissolution/dispensing characteristics and improved stain removal performance on soiled fabrics.</p>			

**COMPOSICIONES EFERVESCENTES Y GRANULOS EFERVESCENTES****SECOS****CAMPO TECNICO**

5

La presente invención es aplicable a composiciones que requieren ser disueltas en un medio acuoso de una manera fácil y rápida. Esta tecnología puede encontrar aplicación en varios campos, por ejemplo, en composiciones detergentes tales como composiciones detergentes para lavandería, composiciones detergentes para remojo, composiciones para lavado de vajillas o cualquier otra composición para aplicaciones domésticas, en preparaciones farmacéuticas, preparaciones dentales, alimentos y similares. Muy particularmente, la presente invención se refiere a composiciones a detergentes granuladas diseñadas para la limpieza de telas.

15

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

Un problema asociado con las composiciones granuladas convencionales que serán usadas por el consumidor después de haber sido diluidas típicamente con agua, es su tendencia hacia una disolución deficiente. Esto se ha incrementado por la reciente tendencia, por ejemplo, en la industria de detergentes, hacia composiciones detergentes granuladas de densidad global más alta y hacia composiciones detergentes granuladas que

tengan un contenido más alto de ingredientes activos. Las composiciones detergentes granulas de altas densidades globales que varían de 650 a 1100 kg/m<sup>3</sup> son atractivas para los consumidores pero no se disuelven de manera satisfactoria en un medio acuoso.

5 Otra dificultad con las composiciones detergentes es que no son fácilmente despachadas desde el depósito de suministro de una lavadora. Problemas similares se encuentran cuando se usan composiciones detergentes granuladas en un dispositivo de dosificación en la tina de la lavadora.

10 Se conoce el uso de ácido cítrico y bicarbonato en composiciones en polvo para promover la disolución de, por ejemplo, preparaciones farmacéuticas. Para asegurar una distribución uniforme de estos materiales efervescentes en estas preparaciones es esencial utilizar bicarbonato de sodio y ácido cítrico en forma de polvo fino. También es  
15 necesario incorporar proporciones considerables de estos materiales efervescentes en las preparaciones para obtener el efecto deseado. Además, un aspecto principal con dichas composiciones en polvo es la deficiente estabilidad bajo almacenamiento cuando se exponen a humedad.

De esta manera, un objetivo de la presente invención es proveer  
20 composiciones con características mejoradas de disolución y/o suministro después de su dilución en un medio acuoso. Un objetivo más de la presente invención es que las características de disolución efectivas de las

composiciones de la presente invención no se reduzcan o se pierdan durante el almacenamiento.

Se ha encontrado ahora que estos objetivos pueden satisfacerse  
proveyendo una composición detergente que comprende un material  
5 efervescente que contiene un ácido y una fuente de carbonato que tiene un  
índice de efervescencia específico. En forma preferible, el material  
efervescente, o por lo menos parte del mismo, está comprendido en un  
gránulo efervescente seco. En particular, se ha encontrado que los objetivos  
pueden satisfacerse de esta manera proveyendo una composición granulada  
10 que se puede obtener mediante un procedimiento que comprende el paso de  
formar primero un gránulo efervescente seco que comprende un ácido,  
carbonato y/o bicarbonato y opcionalmente un aglutinante, en donde el ácido,  
carbonato y/o bicarbonato y el aglutinante están en proximidad física cercana,  
incorporando después este gránulo en la composición granulada. De hecho,  
15 se ha encontrado que por ejemplo la incorporación de dichos gránulos  
efervescentes secos preformados que se obtienen típicamente mediante la  
compactación de polvo seco o la aglomeración a presión en las  
composiciones de conformidad con la presente invención, provee  
características mejoradas de disolución y/o suministro a todos los ingredientes  
20 activos presentes en las composiciones, así como una adecuada estabilidad  
bajo almacenamiento con respecto al potencial de disolución. Se ha  
encontrado que las composiciones de conformidad con la presente invención  
proveen una efervescencia mejorada, lo cual da como resultado una

disolución o suministro mejorado de las composiciones, cuando las composiciones se ponen en contacto con agua (es decir, en condiciones de uso), en comparación con composiciones que tienen los mismos polvos efervescentes presentes a los mismos niveles, en donde todos los materiales efervescentes se distribuyen de manera uniforme en las composiciones granuladas enteras, es decir, son dos partículas granuladas separadas.

Otro problema asociado con los detergentes convencionales es su tendencia a no siempre o de manera satisfactoria satisfacer las necesidades del consumidor con respecto al rendimiento provisto por los ingredientes activos presentes en dichas composiciones.

Además, cuando se formulan composiciones detergentes que contienen blanqueador que comprenden un blanqueador oxigenado, no sólo es deseable proveer un rendimiento efectivo de remoción de manchas (por ejemplo, en manchas blanqueables), sino de manera importante dichas composiciones también necesitan ser térmicamente estables durante un tiempo de almacenamiento prolongado antes de su uso real.

Se ha encontrado ahora que estos problemas se resuelven por medio de las composiciones detergentes de la presente invención, como las descritas aquí. Además, se ha encontrado que en una modalidad preferida de la presente invención, la presencia de los gránulos efervescentes secos preformados como los descritos aquí en una composición detergente que comprende un ingrediente detergente activo, produce una efervescencia mejorada después del contacto con agua, lo cual da como resultado una



disolución y/o suministro mejorado de la composición, así como un rendimiento mejorado de remoción de manchas observado sobre las telas tratadas, en comparación con el rendimiento de remoción de manchas provisto en las mismas condiciones con las composiciones que tienen los mismos ingredientes, a los mismos niveles, pero que sin embargo comprenden todos los materiales efervescentes distribuidos de manera uniforme en las composiciones granuladas completas, o con las mismas composiciones pero estando libres de cualesquiera materiales efervescentes. En forma muy particular, se ha encontrado que el rendimiento de remoción de manchas se mejora incluso más debido a la presencia de gránulos efervescentes secos preformados en una composición detergente. Esto se ha encontrado también cuando la composición se usa en operaciones de remojo cortas, es decir cuando las telas sucias son sumergidas en un líquido de remojo que comprende agua y dicha composición, simultánea o inmediatamente después su preparación (por ejemplo, antes de 5 minutos y muy preferiblemente antes de 1 minuto después de su preparación), durante típicamente menos de alrededor de 30 minutos, antes de ser removidas del líquido de remojo. En forma ventajosa, la mejora en el rendimiento de remoción de manchas asociado con las composiciones detergentes de la presente invención es incluso también más notable a bajas temperaturas de uso, típicamente menos de 30°.

En forma ventajosa, el rendimiento mejorado de remoción de manchas se observa sobre una amplia variedad de manchas, incluyendo

manchas grasosas difíciles tipo suciedad exterior (por ejemplo, salsa de espagueti, grasa de tocino), manchas enzimáticas (sangre), manchas blanqueables (pasto) y/o suciedades en partículas (lodo/arcilla).

- 5 Otra ventaja de la presente invención es que el rendimiento de remoción de manchas cuando se remoja/lava una tela en presencia de una composición detergente como la descrita en la presente, mejora incluso en presencia de niveles relativamente altos de iones de dureza.

- 10 Se ha encontrado ahora que las composiciones de la invención y los gránulos efervescentes secos preformados son compatibles con blanqueador y son estables bajo almacenamiento.

#### **BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION**

- 15 La presente invención provee una composición detergente que comprende una fuente de efervescencia, que contiene un ácido y una fuente de carbonato, en donde el índice de efervescencia de la composición es de por lo menos 10, según se describe aquí.

- 20 La presente invención abarca también un gránulo efervescente seco que comprende un ácido, una fuente de carbonato, preferiblemente carbonato/bicarbonato y opcionalmente un aglutinante, en donde dicho ácido, fuente de carbonato y opcionalmente el aglutinante están en proximidad física cercana.

La presente invención abarca también un procedimiento para fabricar los gránulos efervescentes secos como los descritos aquí, en donde dicho procedimiento comprende los pasos de:

- mezclar primero el ácido, la fuente de carbonato y  
5 opcionalmente el aglutinante para obtener una mezcla,
- someter después la mezcla a un paso de aglomeración a presión, como el definido en la presente, para obtener una mezcla aglomerada,
- y finalmente someter la mezcla aglomerada a un paso de  
10 granulación.

La presente invención abarca también una composición que se puede obtener mediante un procedimiento que comprende el paso de formar primero un gránulo efervescente seco que comprende un ácido, una fuente de carbonato, preferiblemente carbonato y/o bicarbonato y opcionalmente un  
15 aglutinante, en donde el ácido, la fuente de carbonato y opcionalmente el aglutinante están en proximidad física cercana, incorporando después este gránulo en dicha composición. En una modalidad preferida las composiciones son composiciones detergentes granuladas o sólidas que comprenden por lo menos un ingrediente detergente activo, preferiblemente por lo menos un  
20 blanqueador oxigenado o una mezcla del mismo.

La presente invención abarca también el uso de un gránulo efervescente seco, como el descrito en la presente, en una composición detergente, preferiblemente sólida o granulada, que comprende por lo menos

un ingrediente detergente activo, para un rendimiento mejorado de remoción de manchas. Esto puede ser típicamente, cuando las telas sean sumergidas, durante un periodo de tiempo efectivo, en un líquido de remojo que comprenda agua y una cantidad efectiva de dicha composición detergente granulada antes de retirar dichas telas de dicho líquido de remojo.

La presente invención abarca además el uso de un gránulo efervescente seco, como el descrito aquí, en una composición, preferiblemente granulada o sólida, que comprende un blanqueador oxigenado, preferiblemente percarbonato y/o perborato, para una estabilidad térmica mejorada de dicha composición bajo almacenamiento.

Finalmente, la presente invención abarca también un procedimiento de remojo de telas, en el que dichas telas son sumergidas en un líquido de remojo que comprende agua y una cantidad efectiva de una composición descrita en la presente, durante un periodo de tiempo efectivo, después se retiran de dicho líquido de remojo; y abarca también un procedimiento de lavado de telas en una lavadora doméstica que comprende, introducir en un dispositivo de suministro que se coloca en la tina de la lavadora, o introducir en el depósito de suministro de una lavadora, una cantidad efectiva de una composición detergente como la descrita aquí.

### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

#### El gránulo efervescente seco y el procedimiento para su fabricación

5 La presente invención abarca un gránulo efervescente seco que comprende un ácido, fuente de carbonato, preferiblemente carbonato y/o bicarbonato, y opcionalmente un aglutinante, en donde el ácido, la fuente de carbonato y opcionalmente el aglutinante están en proximidad física cercana, y un procedimiento para fabricar el mismo.

10 Por "seco" se debe entender que los gránulos están sustancialmente libres de agua, es decir, que no se ha añadido agua, o el agua está presente de otra manera que no sea como la humedad de la propia materia prima. Típicamente, el nivel de agua es de menos de 5% en peso del gránulo total, preferiblemente menos de 3% y muy preferiblemente menos de

15 1.5%.

Para el propósito de la presente invención, el término proximidad física cercana significa que los materiales efervescentes, es decir, el ácido y la fuente de carbonato están en mezcla íntima en los gránulos efervescentes y no pueden ser separados por nada que no sea un aglutinante, si el aglutinante

20 está presente en el gránulo efervescente seco. En forma preferible, de conformidad con la presente invención, por lo menos parte del ácido y el carbonato no son partículas individuales separadas en las composiciones granuladas.

Los gránulos efervescentes secos de conformidad con la presente invención que comprenden los materiales efervescentes, es decir, el ácido y la fuente de carbonato en proximidad física cercana, se obtienen preferiblemente mediante compactación de polvo seco o aglomeración a presión. Aunque todos los mecanismos de aglutinamiento pueden ocurrir en la aglomeración a presión, las fuerzas de adhesión entre las partículas sólidas, es decir, entre el ácido, la fuente de carbonato y opcionalmente el aglutinante si está presente, juegan un papel especialmente importante. Esto se debe a que la aglomeración a presión, especialmente la aglomeración a alta presión, es un procedimiento esencialmente seco que forma entidades nuevas (es decir, gránulos efervescentes secos) a partir de partículas sólidas (es decir, el ácido, fuente de bicarbonato o carbonato y opcionalmente el aglutinante) aplicando fuerzas externas para densificar una masa o volumen global más o menos definido y crear mecanismos de aglutinamiento entre las partículas sólidas, proveyendo resistencia a la entidad nueva, es decir, la alta fuerza externa aplicada une a las partículas sólidas estrechamente entre sí.

Las partículas efervescentes secas dan como resultado una producción muy rápida de dióxido de carbono y por lo tanto una velocidad de capacidad de dispersión y disolución más acelerada de la composición granulada. Las composiciones granuladas de la presente invención, como las descritas en la presente, que comprenden los gránulos efervescentes secos, permiten la disolución y el suministro en agua de las composiciones granuladas en un período de tiempo más corto y a un nivel total más bajo de

partículas/materiales efervescentes, y aseguran un suministro más rápido y más efectivo de los ingredientes detergentes en el lavado.

Los ácidos adecuados que se usarán en la presente incluyen ácidos orgánicos, minerales o inorgánicos sólidos, sales o derivados de los mismos o una mezcla de los mismos. Puede preferirse que los ácidos sean ácidos mono-, bi- o tri-protónicos. Dichos ácidos incluyen ácidos mono- o policarboxílicos, preferiblemente ácido cítrico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido 3-quetoglutárico, ácido citramálico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido málico, ácido succínico y ácido malónico. Dichos ácidos se usan preferiblemente en sus formas de ácido, y pueden preferirse el uso de sus formas anhidras, o mezclas de las mismas. Los derivados incluyen también ésteres de los ácidos. De manera sorprendente, se ha encontrado ahora que mediante el uso de ácido tartárico, maleico y en particular ácido málico como el ácido en los gránulos efervescentes secos, dichos gránulos proveen una estabilidad física y/o química mejorada después de períodos de almacenamientos prolongados. Cuando se usa ácido cítrico puede preferirse que su nivel se mantenga debajo de 20% en los gránulos efervescentes secos de conformidad con la presente invención, en particular para facilitar la capacidad de procesamiento y para permitir una estabilidad bajo almacenamiento de los gránulos adecuada.

El ácido está presente preferiblemente en los gránulos efervescentes secos de conformidad con la presente invención a un nivel de

0.1% a 99% en peso del gránulo total, preferiblemente de 3% a 75%, muy preferiblemente de 5% a 60% y más preferiblemente de 15% a 50%.

De acuerdo con la presente invención, 80% o más de la fuente de ácido tiene preferiblemente un tamaño de partícula en la escala de aproximadamente 150 micras a aproximadamente 1200, o incluso 1000 o incluso 710 micras.

Otra característica esencial de la presente invención es una fuente de carbonato, incluyendo sales de carbonato, percarbonato y bicarbonato, en particular bicarbonato y/o carbonato. Los carbonatos adecuados que se usarán en la presente incluyen carbonato e hidrogenocarbonato de potasio, litio, sodio y similares, entre los cuales se prefieren el carbonato de sodio y potasio. Los bicarbonatos adecuados para usarse en la presente incluyen cualquier sal de metal alcalino de bicarbonato tales como litio, sodio, potasio y similares, entre las cuales se prefieren bicarbonato de sodio y potasio. Puede preferirse el bicarbonato más que el carbonato, debido a que su peso es más efectivo, es decir, en un peso de paridad el bicarbonato es un "receptáculo" de  $\text{CO}_2$  más grande que el carbonato. Sin embargo, la elección de bicarbonato o carbonato o mezclas de los mismos en los gránulos efervescentes secos puede hacerse dependiendo del pH deseado en el medio acuoso en el que los gránulos efervescentes secos sean disueltos. Por ejemplo, cuando se desee un pH relativamente alto en el medio acuoso (por ejemplo, un pH de más de 9.5) puede preferirse usar carbonato solo, o usar una combinación de carbonato y bicarbonato en la que



el nivel del carbonato sea más alto que el nivel de bicarbonato, típicamente en una relación de peso de carbonato a bicarbonato de 0.1. a 10, muy preferiblemente de 1 a 5 y más preferiblemente de 1 a 2.

La fuente de carbonato está presente preferiblemente en los  
5 gránulos efervescentes secos de conformidad con la presente invención a un nivel de 0.1% a 99% en peso del total, preferiblemente de 30% a 95%, muy preferiblemente de 45% a 85% y más preferiblemente de 50% a 80%.

De acuerdo con la presente invención, 80% o más de la fuente  
de carbonato tiene preferiblemente un tamaño de partícula en la escala de  
10 aproximadamente 50 micras a aproximadamente 1200, o incluso de 150 a 1000 micras.

Para una efervescencia óptima en medio acuoso, la relación de  
peso de ácido a carbonato y/o bicarbonato en los gránulos efervescentes  
secos es de 0.1 a 10, preferiblemente de 0.5 a 2.5 y muy preferiblemente de 1  
15 a 2.

El tamaño del diámetro de los gránulos efervescentes secos de  
la presente invención es preferiblemente de 0.001 mm a 7 mm, muy  
preferiblemente menos de 2mm.

El tamaño del diámetro según se define en la presente puede  
20 determinarse tamizando una muestra de los gránulos en un número de fracciones (típicamente 5 fracciones) sobre una serie de tamices, con mallas de varios diámetros o tamaño de abertura. El tamaño de diámetro promedio de los gránulos puede calcularse graficando las fracciones de peso, obtenidas

por el tamizado, contra el tamaño de abertura de los tamices. El tamaño de partícula promedio se toma como el tamaño de la abertura a través de la cual podría pasar 50% en peso de la muestra.

La densidad global de los gránulos efervescentes secos de la presente invención es preferiblemente de 500 g/l a 1200 g/l, muy preferiblemente de 700 g/l a 1100 g/l.

Los gránulos efervescentes secos de la presente invención pueden comprender opcionalmente un aglutinante o una mezcla del mismo. Típicamente, los gránulos efervescentes secos comprenden hasta 50% en peso del gránulo total, de un aglutinante o una mezcla del mismo, preferiblemente hasta 35% y muy preferiblemente hasta 20%. Los aglutinantes adecuados para usarse en la presente son aquellos conocidos por los expertos en la técnica e incluyen agentes tensioactivos aniónicos tales como alquil o alquilarilsulfonatos o sulfatos de C6-C20, preferiblemente alquilbencensulfonatos de C8-C20, derivados de celulosa tales como carboximetilcelulosa y ácido policarboxílico homo- o copolimérico o sus sales, agentes tensioactivos no iónicos, preferiblemente alcoholes etoxilados de C10-C20 que contengan de 5-100 moles de óxido de etileno por mol de alcohol y muy preferiblemente los alcoholes etoxilados primarios de C15-C20 que contienen de 20-100 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. De estos se prefieren el alcohol de sebo etoxilado con 25 moles de óxido de etileno por mol de alcohol (TAE25) o 50 moles de óxido de etileno por mol de alcohol (TAE50). Otros aglutinantes que se prefieren incluyen los materiales

poliméricos tales como polivinilpirrolidonas con un peso molecular promedio de 12 000 a 700 000 y polietilenglicoles con un peso molecular de 600 a 10 000. Otros ejemplos de aglutinantes poliméricos son los copolímeros de anhídrido maleico con etileno, éter metilvinílico, ácido metacrílico o ácido  
5 acrílico. Otros aglutinantes incluyen además éteres mono- y diglicéricos de C10-C20, así como los ácidos grasos de C10-C20. En la modalidad de la presente invención en la que se desea un aglutinante, se prefieren particularmente los alquilbencensulfonatos de C8-C20.

En una modalidad preferida, los gránulos de conformidad con la  
10 presente invención consisten de un ácido, una fuente de carbonato y opcionalmente un aglutinante, en donde el ácido, la fuente de carbonato y opcionalmente el aglutinante están en proximidad física cercana.

La presente invención abarca además un procedimiento para fabricar los gránulos efervescentes secos de la presente invención que  
15 comprenden un ácido, fuente de carbonato y opcionalmente un aglutinante, en donde el ácido, la fuente de carbonato y opcionalmente el aglutinante están en proximidad física cercana. Este procedimiento comprende preferiblemente los pasos de:

- mezclar primero el ácido, fuente de carbonato y opcionalmente  
20 el aglutinante para formar una mezcla,
- someter después la mezcla a un paso de aglomeración (preferiblemente a presión) para formar una mezcla aglomerada,

- y finalmente la granulación de la mezcla aglomerada en un paso de granulación de manera tal que se obtengan dichos gránulos.

De conformidad con este procedimiento, la materia prima efervescente y opcionalmente el aglutinante si está presente se mezclan primero entre sí sin la adición de agua y/o humedad aparte de la que provenga de la propia materia prima, de manera tal que se obtenga una mezcla en polvo seca y de flujo libre. Esta mezcla en polvo seca y de flujo libre que comprende las partículas efervescentes (es decir, el ácido y la fuente de carbonato) y opcionalmente las partículas de aglutinante si están presentes, se somete a un paso de aglomeración a presión, es decir, un paso de procesamiento en seco en el que esta mezcla en polvo de flujo libre es sometida a altas fuerzas externas que unen a las partículas estrechamente entre sí, densificando de esta manera la masa global de dichas partículas y creando mecanismos de aglutinamiento entre las partículas efervescentes sólidas y el aglutinante si está presente. De hecho, la aglomeración a presión da como resultado un mecanismo de agregación que se caracteriza por la presencia de uniones entre las partículas efervescentes sólidas primarias y una estructura en la cual estas partículas efervescentes todavía son identificables y conservan muchas de sus características, por ejemplo, la capacidad de reaccionar juntas en presencia de agua para proveer dióxido de carbono.

El incremento de la densidad asociado con la preparación de los gránulos efervescentes secos de la presente invención obtenibles mediante

aglomeración a presión está fuertemente relacionado con la presión aplicada. Típicamente, la densidad global se incrementará hasta 200 g/l, preferiblemente de 10 g/l a 150 g/l, iniciando de la densidad de la mezcla que comprende la materia prima efervescente, es decir, ácido y la fuente de  
5 carbonato, y opcionalmente el aglutinante, antes de haber sido sometida a una aglomeración a presión.

La aglomeración a presión se puede llevar a cabo usando diferentes procedimientos que pueden clasificarse por el nivel de fuerzas aplicadas. Un procedimiento que se prefiere usar en la presente es la  
10 compactación por rodillo. En este procedimiento, el ácido, bicarbonato y/o carbonato y opcionalmente el aglutinante después de haber sido mezclados, son forzados entre dos rodillos de compactación que aplican una presión a dicha mezcla de manera tal que el giro de los rodillos transforme la mezcla en una lámina/hojuela compactada. Esta lámina/hojuela compactada es después  
15 granulada.

Los compactadores de rodillo típicos para usarse en la presente son por ejemplo: Pharmapaktor L200/50P®, disponible comercialmente de Hosokawa Bepex GmbH. Las variables de procesamiento durante el paso de aglomeración a presión por medio de compactación con rodillo son la  
20 distancia entre los rodillos, la velocidad de alimentación, la presión de compactación y la velocidad del rodillo. Un dispositivo de alimentación típico es un gusano de alimentación. La distancia entre los rodillos es típicamente de 0.5 a 10 cm, preferiblemente de 3 a 7 cm, muy preferiblemente de 4 a 6 cm.

La fuerza de prensado es típicamente de entre 20 kN a 120 kN, preferiblemente de 30 kN a 100 kN, muy preferiblemente de 40 kN a 80 kN. Típicamente, la velocidad del rodillo es de entre 1 rpm y 180 rpm, preferiblemente de 2 rpm a 50 rpm y muy preferiblemente de 2 rpm a 35 rpm.

- 5 Típicamente, la velocidad de alimentación es de entre 1 rpm a 100 rpm, preferiblemente de 5 rpm a 70 rpm, muy preferiblemente de 8 rpm a 50 rpm. La temperatura a la cual la compactación se lleva a cabo no es relevante, pero típicamente varía de 0°C a 40°C.

- 10 Por "paso de granulación" se intenta decir que la mezcla resultante, después de haber sido sometida al paso de aglomeración a presión, se corta en gránulos de la longitud requerida y se redondean para obtener gránulos redondos o esféricos de conformidad con el tamaño de diámetro como el definido anteriormente aquí. En la modalidad preferida, una manera de llevar a cabo el paso de granulación después del paso de compactación con rodillo es el de pulverizar la hojuela/lámina compactada. La
- 15 pulverización puede llevarse a cabo típicamente con un Flake Crusher FC 200®, disponible comercialmente de Hosokawa Bepex GmbH.

- Dependiendo del tamaño de diámetro final deseado para los gránulos efervescentes secos, el material pulverizado puede ser además
- 20 tamizado. Dicho tamizado de los gránulos efervescentes secos puede por ejemplo llevarse a cabo con un Alpine Airjet Screen® disponible comercialmente.

Composiciones detergentes

La presente invención se refiere en una modalidad a una composición detergente que comprende un material efervescente, que contiene un ácido y una fuente de carbonato, en donde el ácido y la fuente de carbonato están presentes en un gránulo juntos y/o el ácido y la fuente de carbonato están presentes por separado en la composición, caracterizada además porque el Índice de Efervescencia (EI) es de por lo menos 10, o incluso por lo menos 15, el Índice de Efervescencia (EI) siendo:

$$EI = \frac{(L \times S \times 100)}{M} \times (NC_{inter} + NC_{intra})$$

M

en donde L es el número de grupos ácidos del ácido que tienen un pKa de menos o igual a 6, S es  $\sqrt[3]{}$  (solubilidad en agua del ácido en g/litro a 25 °C), M es el peso molecular del ácido,  $NC_{inter}$  es la densidad de los puntos de contacto entre la fuente de carbonato y el ácido, los cuales están presentes por separado en la composición, por  $mm^3$ , y  $NC_{intra}$  es (la fracción de peso del ácido en dicho gránulo) x (la fracción de peso de la fuente de carbonato en dicho gránulo) x 12.

Los  $NC_{intra}$  y  $NC_{inter}$  pueden calcularse de acuerdo con el método establecido en: T Tanaka and N Ouchiya, *Ind. Chem. Fundam.*, 1980. 19. 338-340.

Se cree que el  $NC_{intra}$  representa la densidad de los puntos de contacto entre el ácido y la fuente de carbonato que están presentes en el mismo gránulo, por  $mm^3$ .

Las composiciones de la invención proveen una efervescencia  
5 mejorada y eficiente cuando el EI es de por lo menos 10.

Las composiciones granuladas de la presente invención, como las descritas aquí, que comprenden los gránulos efervescente secos permiten el suministro y disolución en agua de las composiciones granuladas en un periodo más corto y a un nivel total más bajo de partículas/materiales  
10 efervescentes, y aseguran un suministro más rápido y más efectivo de los ingredientes detergentes en el lavado.

Las composiciones son preferiblemente composiciones detergentes granuladas. Cuando se usan en la presente, las composiciones granuladas incluyen cualquier composición que esté en forma de gránulos,  
15 tabletas, barras, escamas, materiales extruidos, etc.

Las composiciones de la invención comprenden preferiblemente un gránulo efervescente seco, como el descrito aquí, que comprende el ácido y la fuente de carbonato o parte de los mismos. Puede preferirse que todo el ácido de la composición esté comprendido en el gránulo efervescente seco.  
20 Como alternativa, se puede preferir que la composición comprenda un gránulo efervescente seco y un ácido añadido en seco, así como una fuente de carbonato añadida en seco, preferiblemente menos de 10% en peso de ácido, muy preferiblemente menos de 8% o incluso menos de 5% en peso.



La composición se puede obtener preferiblemente por medio de un procedimiento que comprende el paso de formar primero un gránulo efervescente seco que comprenda un ácido, fuente de carbonato y opcionalmente un aglutinante, en donde el ácido, fuente de carbonato y el  
5 aglutinante estén en proximidad física cercana, como se describe aquí, y después la adición de este gránulo a los demás ingredientes detergentes de la composición.

Las composiciones granuladas de la presente invención se pueden preparar con diferentes densidades globales, preferiblemente de 500  
10 a 1200 g/l, muy preferiblemente de 750 a 1050 g/l. Estas composiciones pueden hacerse por medio de una variedad de métodos bien conocidos en la técnica, incluyendo mezclado en seco, secado por aspersión, aglomeración y granulación y combinaciones de los mismos.

En una modalidad preferida, las composiciones comprenden de  
15 0.1% a 99% en peso de la composición total del gránulo efervescente seco, preferiblemente de 2% a 50%, con lo cual las composiciones de remojo comprenden preferiblemente de 5% a 40% y muy preferiblemente 15% a 35% en peso, y las composiciones para el lavado automático de vajillas o de ropa preferiblemente de 3% a 25%, muy preferiblemente de 4% a 15% en peso.

20

#### Ingredientes adicionales

Las composiciones de conformidad con la presente invención comprenden típicamente por lo menos un ingrediente activo sobre todos los

gránulos efervescentes secos mencionados. En una modalidad preferida en la que las composiciones granuladas de conformidad con la presente invención son composiciones detergentes granuladas, éstas comprenden por lo menos un ingrediente detergente activo o una mezcla del mismo. Típicamente, las composiciones detergentes granuladas comprenden de 0.1% a 99% en peso de la composición total de un ingrediente detergente activo o una mezcla del mismo, preferiblemente de 1% a 80% y muy preferiblemente de 5% a 70%. Por "ingrediente detergente activo" se intenta decir cualquier ingrediente conocido por los expertos en la técnica que provea un beneficio de limpieza y/o blanqueo, incluyendo por ejemplo, agentes tensioactivos, blanqueadores, enzimas, polímeros, abrillantadores, mejoradores de detergencia, activadores de blanqueo, agentes tensioactivos, sal de metal alcalino de silicato, agentes quelatadores, llenadores, agentes de suspensión de suciedades, dispersantes, agentes liberadores de suciedades, blanqueadores fotoactivados tales como sulfonato de ftalocianina de Zn, colorantes, inhibidores de transferencia de colorantes, pigmentos, perfumes, supresores de espuma, sistemas suavizantes de arcilla, agentes catiónicos suavizantes de telas y mezclas de los mismos. Dependiendo del uso final deseado, se pueden usar diferentes mezclas de ingredientes y niveles.

En una modalidad preferida de la presente invención, las composiciones granuladas comprenden un blanqueador oxigenado o una mezcla del mismo. De hecho, los blanqueadores oxigenados proveen una multitud de beneficios tales como el blanqueo de manchas, la desodorización,

así como desinfectancia. El blanqueador oxigenado en las composiciones granuladas de la presente invención puede provenir de una variedad de fuentes tales como peróxido de hidrógeno o cualquiera de los compuestos de adición de peróxido de hidrógeno, o peroxiácido orgánico, o mezclas de los mismos. Por compuestos de adición de peróxido de hidrógeno se intenta decir compuestos que se forman mediante la adición de peróxido de hidrógeno a un segundo compuesto químico, el cual puede ser por ejemplo una sal inorgánica, urea o carboxilato orgánico, para proveer el compuesto de adición. Ejemplos de los compuestos de adición de peróxido de hidrógeno incluyen sales de perhidrato inorgánicas, los compuestos que el peróxido de hidrógeno forma con carboxilatos orgánicos y urea, y compuestos en los cuales el peróxido de hidrógeno sea clatrado.

Ejemplo de sales inorgánicas perhidratadas incluyen sales de perborato, percarbonato, perfosfato, peroximonopersulfato y persilicato. Entre las sales inorgánicas perhidratadas son normalmente las sales de metal alcalino. La sal de metal alcalino de percarbonato, perborato o mezclas de las mismas, son las sales inorgánicas perhidratadas que se prefiere usar en la presente. La sal de metal alcalino de percarbonato que se prefiere es percarbonato de sodio, el cual puede ser o estar presente también en la fuente de carbonato. El perborato que se prefiere es perborato de sodio en forma monohidratada o tetrahidratada, especialmente de la fórmula nominal  $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Otros blanqueadores oxigenados adecuados

incluyen persulfatos, particularmente persulfato de potasio  $K_2S_2O_8$  y persulfato de sodio  $Na_2S_2O_8$ .

Típicamente, las composiciones granuladas en la presente invención comprenden hasta 90% en peso de la composición total de un  
5 blanqueador oxigenado o mezclas del mismo, preferiblemente de 2% a 45% y muy preferiblemente de 10% a 40%.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que en la modalidad de la presente invención en la que las composiciones granuladas comprenden por lo menos un blanqueador oxigenado como el ingrediente activo y los  
10 gránulos efervescentes secos, se mejora la estabilidad térmica de la composición granulada durante el almacenamiento prolongado.

De esta manera, en un aspecto más amplio, la presente invención abarca también el uso de dicho gránulo efervescente seco como el definido anteriormente aquí, en una composición granulada que comprende  
15 un blanqueador oxigenado, preferiblemente percarbonato y/o perborato, para una estabilidad térmica mejorada de dicha composición bajo almacenamiento.

#### Activadores de blanqueo

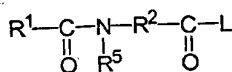
En forma preferible, las composiciones granuladas de la  
20 presente comprenden además un activador de blanqueo o una mezcla del mismo hasta 30% en peso de la composición total. Ejemplos de compuestos de este tipo adecuados se describen en la patente británica GB 1 586 769 y GB 2 143 231. Ejemplos preferidos de dichos compuestos son

tetracetiletilendiamina (TAED), 3,5,5-trimetilhexanoiloxibencensulfonato de sodio, ácido diperoxidodecanoico como el descrito por ejemplo en US 4 818 425 y nonilamida de ácido peroxiadípico como la descrita por ejemplo en US 4 259 201 y n-nonanoiloxibencensulfonato (NOBS), y citrato de acetiltriethyl (ATC) tal como el descrito en la solicitud de patente europea 91870207, ácido 7-e-ftalimidoperoxihexanoico (PAP), éster de fenolsulfonato de ácido N-nonanoil-6-aminocaproico, peróxido de diácido alifático (DAP) que tiene la fórmula general  $R-C(O)-O-O-(O)C-R1$ , en donde R y R1 pueden ser el mismo o diferente y son grupos alifáticos lineales o ramificados que tienen de 6 a 20 átomos de carbono. También se prefiere particularmente la N-acilcaprolactama seleccionada del grupo que consiste de benzoilcaprolactama, octanoilcaprolactama, nonanoilcaprolactama, hexanoilcaprolactama, decanoilcaprolactama, undecenoilcaprolactama, formilcaprolactama, acetilcaprolactama, propanoilcaprolactama, butanoilcaprolactama y pentanoilcaprolactama sustituidas o no sustituidas. Las composiciones granuladas de la presente pueden comprender mezclas de dichos activadores de blanqueo.

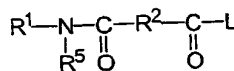
Precursores de alquilperoxiácido sustituido con amida

Los compuestos precursores de alquilperoxiácido sustituido con amida son adecuados en la presente, incluyendo aquellos de las siguientes fórmulas generales:

5



o



en donde R<sup>1</sup> es un grupo alquilo con 1 a 14 átomos de carbono, R<sup>2</sup> es un  
10 grupo alquileo que contiene de 1 a 14 átomos de carbono y R<sup>5</sup> es H o un  
grupo alquilo que contiene 1 a 10 átomos de carbono, y L puede ser  
esencialmente cualquier grupo saliente. Los compuestos activadores de  
blanqueo sustituidos con amida de este tipo se describen en EP-A-0170386.

Un activador de blanqueo altamente preferido es nonanamido-  
15 caproiloxibencensulfonato, preferiblemente en forma de la sal de sodio  
(NACA-OBS).

Las mezclas de activadores de blanqueo que se prefieren en la  
presente comprenden n-nonanoiloxibencensulfonato y/o nonanamido-  
caproiloxibencensulfonato junto con un segundo activador de blanqueo que  
20 tenga una baja tendencia general peróxido de diácido, pero que provea  
principalmente perácido. Dichos segundos activadores de blanqueo pueden  
incluir tetracetilendiamina (TAED), citrato de acetiltriethyl (ATC),  
acetilcaprolactama, benzoilcaprolactama y similares, o mezclas de los

mismos. De hecho, se ha encontrado que las mezclas de activadores de blanqueo que comprenden n-nonanoiloxibencensulfonato y dichos segundos activadores de blanqueo, contribuyen a fomentar más el rendimiento de remoción de suciedades en partículas, exhibiendo al mismo tiempo un  
5 rendimiento adecuado sobre suciedades sensibles a peróxido de diacilo (por ejemplo, betacaroteno) y en suciedades sensibles a perácidos (por ejemplo, suciedades del cuerpo).

En consecuencia, las composiciones granuladas de la presente pueden comprender de 0% a 15% en peso de la composición total de NOBS o  
10 NACA-OBS, preferiblemente de 1% a 10% y muy preferiblemente de 3% a 7%, y de 0% a 15% en peso de la composición total de dicho segundo activador de blanqueo, preferiblemente de 1% a 10% y muy preferiblemente de 3% a 7%.

15 Agentes tensioactivos

Las composiciones granuladas de la presente invención pueden comprender un agente tensioactivo o una mezcla del mismo. Dichos agentes tensioactivos pueden ser deseables toda vez que contribuyen a proveer un rendimiento efectivo de remoción de manchas en varias suciedades,  
20 incluyendo manchas grasosas, manchas enzimáticas, suciedades en partículas y similares. Dichos agentes tensioactivos pueden estar presentes en las composiciones de conformidad con la presente invención en cantidades de hasta 50% en peso de la composición, preferiblemente de 1 a 30% y más

preferiblemente de 5 a 20% en peso. Los agentes tensioactivos que se usarán en la presente incluyen agentes tensioactivos no iónicos, agentes tensioactivos aniónicos, agentes tensioactivos catiónicos, agentes tensioactivos anfotéricos, agentes tensioactivos zwitteriónicos y mezclas de los mismos.

#### Agentes tensioactivos aniónicos

Se contemplan en la presente los alquilsulfatos etoxilados, así como los alquilsulfatos propoxilados. Ejemplos específicos de cationes de amonio sustituido incluyen cationes de metil-, dimetil- y trimetilamonio y de amonio cuaternario, tales como tetrametilamonio, dimetilpiperidinio y cationes derivados del alcanolaminas tales como etilamina, dietilamina, trietilamina, mezclas de los mismos y similares. Agentes tensioactivos ejemplares son alquilsulfato polietoxilado de  $C_{12}-C_{18}$  (1.0)  $C_{12}-C_{18}E(1.0)M$ , alquilsulfato polietoxilado de  $C_{12}-C_{18}$  (2.25)  $C_{12}-C_{18}E(2.25)M$ , alquilsulfato polietoxilado de  $C_{12}-C_{18}$  (3.0)  $C_{12}-C_{18}E(3.0)$  y alquilsulfato polietoxilado de  $C_{12}-C_{18}$  (4.0)  $C_{12}-C_{18}E(4.0)M$ , en donde M se selecciona convenientemente del sodio y potasio.

Otros agentes tensioactivos aniónicos útiles para propósitos deteritivos también puede usarse en la presente. Estos pueden incluir sales (incluyendo, por ejemplo, sales de sodio, potasio, amonio y amonio sustituido, tales como sales de mono-, di- y trietanolamina) de jabón, alquilbencensulfonatos lineales de  $C_9-C_{20}$ , olefinsulfonatos de  $C_8-C_{24}$ , ácidos policarboxílicos sulfonados preparados mediante la sulfonación del producto



pirolizado de citratos de metal alcalinotérreo, por ejemplo, como los descritos en la descripción de la patente británica No. 1,082,179, alquilpoliglicoletersulfatos de  $C_8$ - $C_{24}$  (que contienen hasta 10 moles de óxido de etileno); alquilestersulfonatos tales como metilestersulfonatos de  $C_{14}$ - $C_{16}$ ;

5 acilglicerolsulfonatos, oleilglicerolsulfonatos grasos, étersulfatos de alquilfenólicos de óxido de etileno, alquilfosfatos, isetionatos tales como los acilisetionatos, N-aciltauratos, alquilsuccinamatos y sulfosuccinatos, monoésteres de disulfosuccinato (especialmente monoésteres de  $C_{12}$ - $C_{18}$  saturados e insaturados), diésteres de sulfosuccinato (especialmente

10 diésteres de  $C_6$ - $C_{14}$  saturados e insaturados), acilsarcosinatos, sulfatos de alquilpolisacáridos tales como los sulfatos de alquilpoliglucósido (los compuestos no iónicos no sulfatados describiéndose abajo), alquilsulfatos primarios ramificados, alquilpolietoxicarboxilatos tales como los de la fórmula  $RO(CH_2CH_2O)_kCH_2COO-M^+$  en donde R es un alquilo de  $C_8$ - $C_{22}$ , k es un

15 entero de 0 a 10 y M es un catión soluble y formador de sal. Los ácidos de colofonia y los ácidos de colofonia hidrogenada también son adecuados, tales como colofonia, colofonia hidrogenada y ácidos de colofonia y de colofonia hidrogenada presentes en o derivados de aceites de sebo. Ejemplos adicionales se dan en "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I y II por

20 Schwartz, Perry y Berch). Una variedad de dichos agentes tensioactivos también se describe generalmente en la patente de E.U. 3,929,678, expedida el 30 de diciembre de 1975 a Laughlin, y otros, en la columna 23, renglón 58 a columna 29, renglón 23 (incorporada en la presente manera de referencia).

Otros agentes tensioactivos aniónicos adecuados para usarse en la presente pueden incluir también aquellos de conformidad con la fórmula  $R-SO_3M$ , en donde R es una cadena de hidrocarburo sustituida o no sustituida, saturada o insaturada, lineal o ramifica que tiene de 6 a 40 átomos de carbono y M es H o un catión. Preferiblemente, R es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado que tiene de 6 a 40 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 30, muy preferiblemente de 10 a 25 y más preferiblemente de 12 a 18. Preferiblemente, M es un catión que puede ser por ejemplo un catión de metal (por ejemplo, sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, etc), amonio o amonio sustituido (por ejemplo, cationes de metil-, dimetil- y trimetilamonio y cationes de amonio cuaternario tales como cationes de tetrametilamonio y dimetilpiperidinio, así como cationes de amonio cuaternario derivados de alquilamina tales como etilamina, dietilamina, trietilamina y mezclas de los mismos y similares). Los sulfonatos aniónicos adecuados para usarse en la presente son parafinsulfonato de sodio. Pueden estar disponibles comercialmente de Hoechst bajo el nombre comercial Hostapur® o Hostatat®.

#### Agentes tensioactivos no iónicos

Los agentes tensioactivos no iónicos adecuados para usarse en la presente son típicamente los agentes tensioactivos no iónicos alcoxilados de conformidad con la fórmula  $RO-(A)_nH$ , en donde R es una cadena de hidrocarburo sustituida o no sustituida, saturada o insaturada, lineal o

ramificada que tiene de 6 a 40 átomos de carbono, A es un grupo alcoxi que tiene de 2 a 10 átomos de carbono y en donde n es un entero de 9 a 100, o una mezcla de los mismos.

Preferiblemente, R es un grupo alquilo o un grupo arilo sustituido  
5 o no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado que tiene de 6 a 40 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 25, muy preferiblemente de 12 a 20. Los grupos arilo típicos incluyen los grupos alquilbenceno de  $C_{12}C_{18}$ . Preferiblemente, n es un entero de 9 a 100, muy preferiblemente de 10 a 80 y más preferiblemente de 10 a 30. A es preferiblemente un grupo alcoxi que  
10 tiene de 2 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 5 y muy preferiblemente es propoxi y/o etoxi.

En consecuencia, los agentes tensioactivos no iónicos  
alcoxilados adecuados para usarse en la presente son Dobanol<sup>®</sup> 91-10 (R es una mezcla de cadenas alquilo de  $C_9$  a  $C_{11}$ , A es etoxi, n es 10) agentes  
15 tensioactivos Luthensol AT<sup>®</sup> o AO<sup>®</sup> (en donde R es una mezcla de una cadena alquilo de  $C_{16}$  a  $C_{18}$  lineal o no ramificada de  $C_{13}$ - $C_{15}$ , A es etoxi y n puede ser 11, 18, 25, 50 u 80), o mezclas de los mismos. Estos agentes tensioactivos Dobanol<sup>®</sup> están disponibles comercialmente de SHELL, mientras que los agentes tensioactivos Luthensol<sup>®</sup> están disponibles de BASF.

20 Los procedimientos químicos adecuados para preparar agentes tensioactivos no iónicos alcoxilados para usarse en la presente incluyen la condensación de los alcoholes correspondientes con óxido de alquileo, en

las proporciones deseadas. Dichos procedimientos se conocen bien por el experto en la técnica y se han descrito extensamente en la misma.

Dichos agentes tensioactivos no iónicos altamente alcoxilados son particularmente adecuados para usarse en la presente, toda vez que  
 5 proveen un rendimiento mejorado de remoción de manchas en partículas. De hecho, se especula que actúan como un agente de suspensión de suciedades, es decir, permiten la suspensión de las suciedades en partículas y previenen/evitan la redeposición de dichas suciedades.

Otros agentes tensioactivos adecuados para usarse en la  
 10 presente son los ésteres de sorbitan de acuerdo con la fórmula  $C_6H_9O_2(C_2H_4O)_xR_1R_2R_3$ , en donde x es un entero de 0 a 40,  $R_1$ ,  $R_2$  son independientemente OH o  $(C_nH_{2n+1})COO$  y  $R_3$  es un grupo  $(C_nH_{2n+1})COO$ , en donde n es un entero de 11 a 17.

En las composiciones preferidas de la presente, x es 0 ó 20, y  
 15 las composiciones que más se prefieren en la presente comprenden triterato de sorbitan polietoxilado (20), es decir  $C_6H_9O_2(C_2H_4O)_{20}(C_{17}H_{35}COO)_3$  o monoestearato de sorbitan polietoxilado (20), es decir  $C_6H_9O_2(C_2H_4O)_{20}(OH)_2(C_{17}H_{35}COO)$  o monoestearato de sorbitan, es decir  $C_6H_9O_2(OH)_2(C_{17}H_{35}COO)$  o monopalmitato de sorbitan, es decir  
 20  $C_6H_9O_2(OH)_2(C_{15}H_{31}COO)$  o mezclas de los mismos. Todos estos materiales están disponibles comercialmente bajo varios nombres comerciales tales como Glycosperse TS 20 de Lonza (triterato de sorbitan polietoxilado), Glycosperse S 20 de Lonza (monoestearato de sorbitan polietoxilado).

Radiasurf 7145 de Fina (monoestearato de sorbitan), Radiasurf 7135 de Fina (monopalmitato de sorbitan), Armotan MP de Akzo (monopalmitato de sorbitan). Se ha encontrado además que combinando ésteres de sorbitan etoxilados con ésteres de sorbitan no etoxilados se provee un rendimiento  
5 mejor que con cualquier tipo solo.

Un ejemplo adecuado de un ácido alquilafodicarboxílico es Miranol(TM) C2M Conc. fabricado por Miranol, Inc., Dayton, NJ.

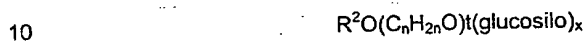
Las aminas de ácido graso polihidroxicas adecuadas para usarse en la presente son aquellas que tienen la fórmula estructural  $R^2CONR^1Z$  en  
10 donde:  $R^1$  es H, hidrocarbilo de  $C_1$ - $C_4$ , 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, etoxi, propoxi o una mezcla de los mismos, preferiblemente alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , muy preferiblemente alquilo de  $C_1$  o  $C_2$ , más preferiblemente alquilo de  $C_1$  (es decir, metilo); y  $R_2$  es un hidrocarbilo de  $C_5$ - $C_{31}$ , preferiblemente alquilo o alqueno de  $C_5$ - $C_{19}$  de cadena recta, muy preferiblemente alquilo o alqueno de  $C_9$ - $C_{17}$  de cadena recta, más preferiblemente alquilo o alqueno de  $C_{11}$ - $C_{17}$   
15 de cadena recta, o una mezcla de los mismos; y Z es un polihidroxihidrocarbilo que tiene una cadena hidrocarbilo lineal con por lo menos 3 hidroxilos unidos directamente a la cadena, o un derivado alcoxilado (preferiblemente etoxilado o propoxilado) del mismo. Z se derivará  
20 preferiblemente de un azúcar reductor en una reacción de aminación reductiva; muy preferiblemente Z es un glucitilo.

Los agentes tensioactivos de amida de ácido graso adecuados incluyen aquellos que tienen la fórmula:  $R^6CON(R^7)_2$  en donde  $R^6$  es un grupo

alquilo que contiene de 7 a 21, preferiblemente de 9 a 17 átomos de carbono y cada  $R^7$  se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_4$ , hidroxialquilo de  $C_1-C_4$  y  $-(C_2H_4O)_xH$ , en donde x está en la escala de 1 a 3.

Los alquilpolisacáridos adecuados para usarse en la presente se describen en la patente de E.U. 4,565,647, Llenado, expedida el 21 de enero de 1986, que tienen un grupo hidrófobo que contiene de 6 a 30 átomos de carbono y un polisacárido, por ejemplo, un grupo poliglucósido hidrófilo que contiene de 1.3 a 10 unidades de sacarido.

Los alquilpoliglucósidos que se prefieren tienen la fórmula:



en donde  $R^2$  se selecciona del grupo que consiste de alquilo, alquilfenilo, hidroxialquilo, hidroxialquilfenilo y mezclas de los mismos, en donde los grupos alquilo contienen de 10 a 18 átomos de carbono; n es 2 ó 3; t es de 0 a 10, y x es de 1.3 a 8. El glucosilo se deriva preferiblemente de glucosa.

Los óxidos de amina adecuados incluyen aquellos compuestos que tienen la fórmula  $R^3(OR^4)_xN^0(R^5)_2$  en donde  $R^3$  se selecciona de un grupo alquilo, hidroxialquilo, acilamidopropilo y alquilfenilo, o mezclas de los mismos, que contiene de 8 a 26 átomos de carbono;  $R^4$  es un grupo alquileo o hidroxialquileo que contiene de 2 a 3 átomos de carbono o mezcla de los mismos; x es de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3 y cada  $R^5$  es un grupo alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 3, o un grupo de óxido de polietileno que contiene de 1 a 3 grupos de óxido de etileno. Se prefieren el óxido de

alquildimetilamina de C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> y el óxido de acilamidoalquildimetilamina de C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>.

#### Agente tensioactivo catiónico

5 Un agente tensioactivo catiónico puede estar comprendido en el componente tensioactivo de la composición de la invención, preferiblemente presente a un nivel de 0.5% a 80% en peso del componente, muy preferiblemente de 1% a 60%, más preferiblemente de 3% a 50% en peso del componente.

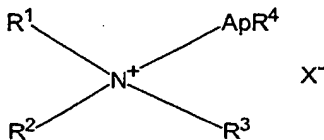
10 En forma preferible, el agente tensioactivo catiónico se selecciona del grupo que consiste de agentes tensioactivos de éster catiónicos, agentes tensioactivos catiónicos de amina monoalcoxilada, agentes tensioactivos catiónicos de amina bisalcoxilada y mezclas de los mismos.

15

#### Agentes tensioactivos catiónicos de amina monoalcoxilada

El agente tensioactivo catiónico de amina monoalcoxilada opcional para usarse en la presente tiene la fórmula general:

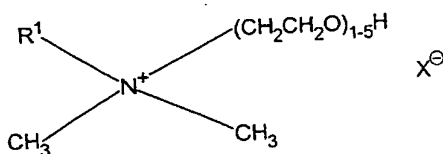
20



en donde  $R^1$  es una porción alquilo o alqueno que contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 18 átomos, preferiblemente 6 a aproximadamente 16 átomos, más preferiblemente alrededor de 6 a aproximadamente 11 átomos de carbono;  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno independientemente grupos alquilo que contienen de uno a aproximadamente tres átomos de carbono, preferiblemente metilo;  $R^4$  se selecciona de hidrógeno (preferido), metilo y etilo,  $X^-$  es un anión tal como cloruro, bromuro, metilsulfato, sulfato o similar, para proveer neutralidad eléctrica; A se selecciona de alcoxi de  $C_1$ - $C_4$ , especialmente etoxi (es decir,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), propoxi, butoxi y mezclas de los mismos; y p es de 1 a aproximadamente 30, preferiblemente 1 a aproximadamente 15, muy preferiblemente 1 a aproximadamente 8.

Los agentes tensioactivos catiónicos de amina monoalcoxilada altamente preferidos para usarse en la presente tienen la fórmula:

15



20 en donde  $R^1$  es un hidrocarbilo de  $C_6$ - $C_{18}$  y mezclas de los mismos, preferiblemente alquilo de  $C_6$ - $C_{14}$ , especialmente  $C_6$ - $C_{11}$ , preferiblemente alquilo de  $C_8$  y  $C_{10}$ , y X es cualquier anión conveniente para proveer balance a la carga, preferiblemente cloruro o bromuro.

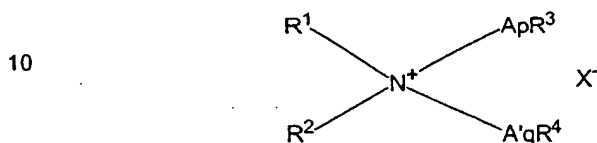


Como se mencionó, los compuestos del tipo anterior incluyen aquellos en los que las unidades etoxi ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) (EO) son reemplazadas por unidades butoxi, isopropoxi [ $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$ ] y [ $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3\text{O})$ ] (i-Pr) o n-propoxi (Pr), o mezclas de unidades EO y/o Pr y/o i-Pr.

5

Agente tensioactivo catiónico de amina bis-alcoxilada

El agente tensioactivo catiónico de amina bis-alcoxilada para usarse en la presente tiene la fórmula general:



en donde  $\text{R}^1$  es una porción alquilo o alquenilo que contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono, preferiblemente 6 a aproximadamente 16 átomos de carbono, muy preferiblemente 6 a aproximadamente 11, más preferiblemente alrededor de 8 a aproximadamente 10 átomos de carbono;  $\text{R}^2$  es un grupo alquilo que contiene de uno a tres átomos de carbono, preferiblemente metilo;  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  pueden variar independientemente y se seleccionan de hidrógeno (preferido), metilo y etilo,  $\text{X}^-$  es un anión tal como cloruro, bromuro, metilsulfato, sulfato o similar, suficiente como para proveer neutralidad eléctrica. A y A' pueden variar independientemente y se seleccionan cada uno de alcoxi de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , especialmente etoxi, (i.e.,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), propoxi, butoxi y mezclas de los

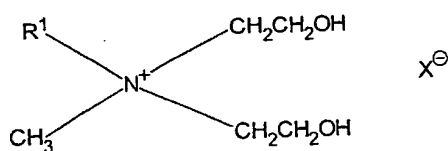
15

20

mismos; p es de 1 a aproximadamente 30, preferiblemente 1 a aproximadamente 4, y q es de 1 a aproximadamente 30, preferiblemente 1 a aproximadamente 4 y más preferiblemente tanto p como q son 1.

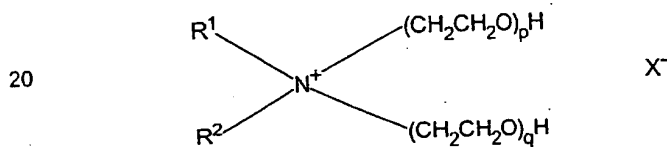
Los agentes tensioactivos catiónicos de amina bis-alcoxilada

5 altamente preferidos para usarse en la presente tienen la fórmula:



10 en donde R<sup>1</sup> es hidrocarbilo de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> y mezclas de los mismos, preferiblemente alquilo de C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, y C<sub>14</sub> y mezclas del mismo. X es cualquier anión conveniente para proveer balance a la carga, preferiblemente cloruro. Con referencia a la estructura general de la amina catiónica bis-alcoxilada mencionada arriba, ya que en un compuesto preferido R<sup>1</sup> se deriva  
15 de ácidos grasos (de coco) con fracción de alquilo de C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, R<sup>2</sup> es metilo y ApR<sup>3</sup> y A'qR<sup>4</sup> son cada uno monoetoxi.

Otros agentes tensioactivos catiónicos de amina bis-alcoxilada útiles en la presente incluyen compuestos de la fórmula:

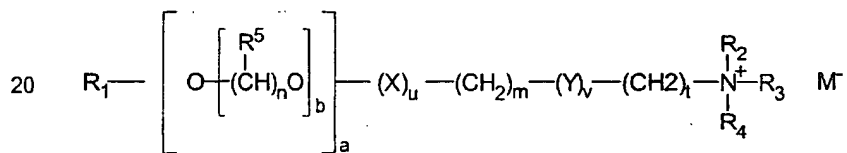


en donde  $R^1$  es hidrocarbilo de  $C_6$ - $C_{18}$ , preferiblemente alquilo de  $C_6$ - $C_{14}$ , p es independientemente 1 a aproximadamente 3 y q es 1 a aproximadamente 3,  $R^2$  es alquilo de  $C_1$ - $C_3$ , preferiblemente metilo, y X es un anión, especialmente cloruro o bromuro.

5 Otros compuestos del tipo anterior incluyen aquellos en los que las unidades etoxi ( $CH_2CH_2O$ ) (EO) son reemplazadas por unidades (Bu) isopropoxi [ $CH(CH_3)CH_2O$ ] y [ $CH_2CH(CH_3)O$ ] (i-Pr) o n-propoxi (Pr) o mezclas de unidades de EO y/o Pr y/o i-Pr.

Los agentes tensioactivos también pueden incluir un agente  
10 tensioactivo catiónico de éster. Es decir, un compuesto preferiblemente dispersable en agua que tenga propiedades tensioactivas que comprenda por lo menos un enlace éster (ie  $-COO-$ ) y por lo menos un grupo catiónicamente cargado. Los agentes tensioactivos catiónicos de éster adecuados, incluyendo  
agentes tensioactivos de éster de colina, han sido descritos por ejemplo en las  
15 patentes de E.U. Nos 4228042, 4239660 y 4260529.

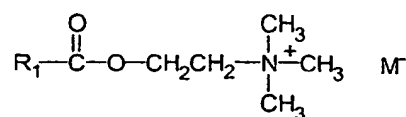
Los agentes tensioactivos catiónicos de éster que se prefieren son aquellos que tienen la fórmula:



en donde  $R^1$  es un alquilo, alquenilo o alquilarilo de  $C_5-C_{31}$  lineal o ramificado o  $M^+N^+(R_6R_7R_8)(CH_2)_s$ ; X y Y, independientemente, se seleccionan del grupo que consiste de COO, OCO, O, CO, OCOO, CONH, NHCO, OCONH y NHCOO en donde por lo menos uno de X o Y es un grupo COO, OCO, OCOO, OCONH o NHCOO;  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste de grupos alquilo, alquenilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo y alcarilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono y  $R^5$  es independientemente H o un grupo alquilo de  $C_1-C_3$ ; en donde los valores de m, n, s y t se encuentran independientemente en la escala de 0 a 8, el valor de b se encuentra en la escala de 0 a 20 y los valores de a, u y v independientemente son cada uno 0 ó 1, con la condición de que por lo menos uno de u o v debe ser 1, y en donde M es un contra anión.

En forma preferible,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  se seleccionan independientemente de  $CH_3$  y  $-CH_2CH_2OH$ . Preferiblemente, M se selecciona del grupo que consiste de halogenuro, metilsulfato, sulfato y nitrato, muy preferiblemente metilsulfato, cloruro, bromuro o yoduro. Los agentes tensioactivos catiónicos de éster dispersables en agua que se prefieren son los ésteres de colina que tienen la fórmula:

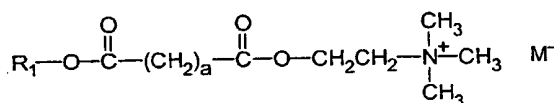
20



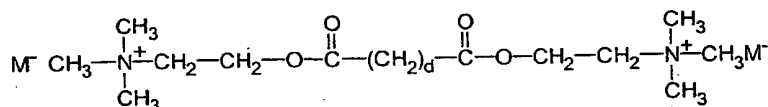
en donde  $R_1$  es una cadena alquilo de  $C_{11}$ - $C_{19}$  lineal o ramificada.

Los ésteres de colina de este tipo que se prefieren particularmente incluyen los halogenuros de metilamonio cuaternario de éster de estearoilcolina ( $R^1$ = alquilo de  $C_{17}$ ), halogenuros de metilamonio cuaternario de éster de palmitoilcolina ( $R^1$ = alquilo de  $C_{15}$ ), halogenuros de metilamonio cuaternario de éster de miristoilcolina ( $R^1$ = alquilo de  $C_{13}$ ), halogenuros de metilamonio de éster de lauroilcolina ( $R^1$ = alquilo de  $C_{11}$ ), halogenuros de metilamonio de cuaternario de éster de cocoilcolina ( $R^1$ = alquilo de  $C_{11}$ - $C_{13}$ ), halogenuros de metilamonio cuaternario de éster de seboilcolina ( $R^1$ = alquilo de  $C_{15-17}$ ) y mezclas de los mismos. Los ésteres de colina que se prefieren particularmente, mencionados arriba, se pueden preparar mediante la esterificación directa de un ácido graso de la longitud de cadena deseada con dimetilamonioetanol, en presencia de un catalizador de ácido. El producto de reacción se cuaterniza después con un halogenuro de metilo, preferiblemente en presencia de un solvente tal como etanol, propilenglicol o preferiblemente un alcohol graso etoxilado tal como un alcohol graso etoxilado de  $C_{10}$ - $C_{18}$  que tenga un grado de etoxilación de 3 a 50 grupos etoxi por mol formando el material catiónico deseado. También pueden prepararse mediante la esterificación directa de un ácido graso de cadena larga de la longitud de cadena deseada junto con 2-halogenoetanol, en presencia de un material catalizador de ácido. El producto de reacción es después cuaternizado con trimetilamina, formando el material catiónico deseado.

Otros agentes tensioactivos de éster catiónico adecuados tienen las fórmulas estructurales de abajo, en donde d puede ser de 0 a 20.



5



10

#### Agente tensioactivo anfotérico

Los agentes tensioactivos anfotéricos adecuados para usarse en la presente incluyen los agentes tensioactivos de óxido de amina y los ácidos alquilanfocarboxílicos.

- Los óxidos de amina adecuados incluyen aquellos compuestos que tienen la fórmula  $R^3(OR^4)_xN^0(R^5)_2$ , en donde  $R^3$  se selecciona de un grupo alquilo, hidroxialquilo, acilamidopropoilo y alquilfenilo, o mezclas del mismo, que contiene de 8 a 26 átomos de carbono;  $R^4$  es un grupo alquileo o hidroxialquileo que contiene de 2 a 3 átomos de carbono, o mezclas del mismo, X es de 0 a 5, preferiblemente 0 a 3; y cada  $R^5$  es un grupo alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 3, o un grupo de óxido de polietileno que contiene de 1 a 3 grupos de óxido de etileno. Se prefieren el óxido de alquildimetilamina de  $C_{10}$ - $C_{18}$  y óxido de acilamidoalquildimetilamina de  $C_{10}$ - $C_{18}$ .

Un ejemplo adecuado de un ácido alquilafodicarboxílico es Mirano(TM) C2M Conc., fabricado por Miranol, Inc., Dayton, NJ.

Agente tensioactivo zwitteriónico

5 Los agentes tensioactivos zwitteriónicos también pueden comprenderse en el componente tensioactivo de la composición de la invención o las composiciones que contienen la partícula de la invención. Estos agentes tensioactivos pueden describirse ampliamente como derivados de aminas secundarias y terciarias, derivados de aminas secundarias y  
10 terciarias heterocíclicas o derivados de amonio cuaternario, fosfonio cuaternario o sulfonio cuaternario. Los agentes tensioactivos de betaina y sultaina son agentes tensioactivos zwitteriónicos ejemplares para usarse en la presente.

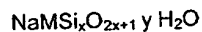
Las betainas adecuadas son aquellos compuestos que tienen la  
15 fórmula  $R(R^1)_2N^+R^2-COO^-$ , en donde R es un grupo hidrocarbilo de  $C_6-C_{18}$ , cada  $R^1$  es típicamente alquilo de  $C_1-C_3$  y  $R^2$  es un grupo hidrocarbilo de  $C_1-C_5$ . Las betainas que se prefieren son hexanoato de dimetilamonio de  $C_{12-18}$  y las acilamidopropano (o etano) dimetil (o dietil) betainas de  $C_{10-18}$ . Los  
20 agentes tensioactivos de betaina compleja también son adecuados para usarse en la presente.

Sal de metal alcalino de silicato

Las composiciones granuladas de la presente pueden comprender una sal de metal alcalino de silicato, o mezclas de la misma, entre los ingredientes opcionales que se prefieren. La sal de metal alcalino de silicato que se prefiere usar en la presente es silicato de sodio. En la modalidad preferida de la presente en la que las composiciones granuladas comprenden un blanqueador oxigenado y se intenta típicamente una aplicación de remojo, se ha encontrado que la descomposición del oxígeno disponible producida en los líquidos de remojo después de la disolución de las composiciones granuladas se reduce por la presencia de por lo menos 40 partes por millón de silicato de sodio y dichos líquidos en dichos líquidos de remojo.

Se puede usar en la presente cualquier tipo de sal de metal alcalino de silicato, incluyendo las formas cristalinas, así como las formas amorfas de dicha sal de metal alcalino de silicato o mezclas de las mismas.

Las formas cristalinas adecuadas de silicato de sodio que se usarán son los silicatos cristalinos estratificados de la fórmula general:



en donde M es sodio o hidrógeno, X es un número de 1.9 a 4 y (y) es número de 0 a 20 o mezclas de los mismos. Los silicatos de sodio cristalinos estratificados de este tipo se describen en EP-A-164 514 y los métodos para su preparación se describen en DE-A-34 17 649 y DE-A-37 42 043. Para los propósitos de la presente invención, x en la fórmula general anterior tiene un



valor de 2, 3 ó 4 y es preferiblemente 2. Muy preferiblemente, M es sodio y (y) es 0, y ejemplos preferidos de esta fórmula comprenden las formas a, b, g y d de  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Estos materiales están disponibles de Hoechst AG FRG respectivamente como NaSKS-5, NaSKS-7, NaSKS-11 y NaSKS-6. El

5 material que más se prefiere es d- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , NaSKS-6. Los silicatos cristalinos estratificados se incorporan en las composiciones de remojo de la presente, ya sea como sólidos mezclados en seco o como componentes sólidos de aglomerados con otros componentes.

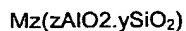
Las formas amorfas adecuadas de silicato de sodio que se

10 usarán en la presente tienen la siguiente fórmula general:



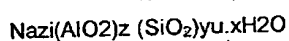
en donde M es sodio o hidrógeno y x es un número de 1.9 a 4, o mezclas de los mismos. Se prefiere usar en la presente las formas amorfas de  $\text{Si}_2\text{O}_5$   $\text{Na}_2\text{O}$ .

15 Las zeolitas adecuadas para usarse en la presente son los aluminosilicatos que incluyen aquellos que tienen la fórmula empírica:



en donde M es sodio, potasio, amonio o amonio sustituido, z es de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 2 y (y) es 1; este material tiene una

20 capacidad de intercambio de iones de magnesio de por lo menos aproximadamente 50 miligramos equivalentes de dureza de  $\text{CaCO}_3$  por gramo de aluminosilicato anhidro. Las zeolitas que se prefieren tienen la fórmula:



en donde z y (y) son enteros de por lo menos 6, la relación molar de z a y está en la escala de 1.0 a aproximadamente 0.5 y x es un entero de aproximadamente 15 a aproximadamente 264.

5 Los materiales útiles están disponibles comercialmente. Estos aluminosilicatos pueden ser de estructura cristalina o amorfa y pueden ser aluminosilicatos naturales o derivados sintéticamente. Un método para producir materiales de intercambio de iones de aluminosilicato se describe en la patente de E.U 3,985,669, Krummel y otros, expedida el 12 de octubre de  
10 1976. Los materiales de intercambio de iones de aluminosilicato cristalinos sintéticos útiles en la presente están disponibles bajo las designaciones Zeolita A, Zeolita P (B), y Zeolita X. En una modalidad especialmente preferida, el material de intercambio de iones de aluminosilicato cristalino tiene la fórmula:



en donde x es de 20 a 30, especialmente alrededor de 27. Esta material se conoce como Zeolita A. Preferiblemente, el aluminosilicato tiene un tamaño de partícula de alrededor de 0.1 a 10 micras de diámetro.

Típicamente, las composiciones de la presente comprenden de  
20 0.5% a 15% en peso de la composición total de una sal de metal alcalino de silicato o mezclas de la misma, preferiblemente de 1% a 10% y muy preferiblemente de 2% a 7%.

Mejoradores de detergencia

Las composiciones granuladas de la presente también pueden comprender un mejorador de detergencia o una mezcla del mismo. Todos los mejoradores de detergencia conocidos por los expertos en la técnica pueden usarse aquí. Los mejoradores de detergencia de fosfato adecuados para usarse en la presente incluyen tripolifosfato y pirofosfato de sodio y potasio, metafosfato polimérico que tiene un grado de polimerización de aproximadamente 6 a 21, y ortofosfato. Otros compuestos mejoradores de detergencia de fósforo se describen en las patentes de E.U. Nos. 3,159,581; 3,213,030; 3,422,021; 3,422,137; 3,400,176 y 3,400,148, incorporadas en la presente a manera de referencia.

Los mejoradores de detergente de policarboxilato adecuados para usarse en la presente incluyen los éter policarboxilatos, incluyendo oxidisuccinato, como los descritos en Berg, patente de E.U. 3,138,287, expedida el 7 de abril de 1964, y Lamberti y otros, patente de E.U. 3,635,830, expedida el 18 de enero de 1972. Véase también los mejoradores de detergencia de "TMS/TDS" de la patente de E.U. 4,663,071, expedida a Bush y otros, el 5 de mayo de 1987. Los eterpolicarboxilatos adecuados incluyen también los compuestos cíclicos, particularmente compuestos alicíclicos tales como los descritos en las patentes de E.U. 3,923,679; 3,835,163; 4,120,874 y 4,102,903.

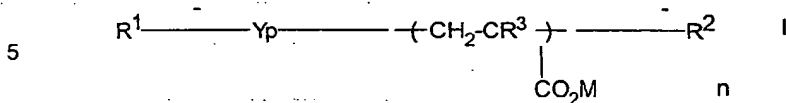
Otros mejoradores de detergencia útiles incluyen los eterhidroxipolicarboxilatos, ácido 1,3,5-trihidroxibenceno-2,4,6-trisulfónico y

ácido carboximetiloxisuccínico, las diferentes sales de metal alcalino, amonio y amonio sustituido de ácidos poliacéticos tales como ácido etilendiaminotetraacético y ácido nitrilotriacético, así como policarboxilatos tales como ácido melítico, ácido succínico, ácido oxidisuccínico, ácido polimaleico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, ácido carboximetiloxisuccínico y sales solubles de los mismos.

También son adecuados en las composiciones granuladas de la presente invención los 3,3-dicarboxi-4-oxa-1,6-hexanodioatos y los compuestos relacionados descritos en la patente de E.U. 4,566,984, Bush, expedida el 28 de enero de 1986. Los mejoradores de detergencia de ácido succínico útiles incluyen los ácidos alquil y alquénilsuccínico de  $C_5$ - $C_{20}$  y sales de los mismos. Un compuesto de este tipo que se prefiere particularmente es ácido dodecenilsuccínico. Ejemplos específicos de mejoradores de detergencia de succinato incluyen: laurilsuccinato, miristilsuccinato, palmitilsuccinato, 2-dodecenilsuccinato (preferido), 2-pentadecenilsuccinato y similares. Los laurilsuccinatos son los mejoradores de detergencia de este grupo que se prefieren y se describen en la solicitud de patente europea 86200690.5/0,200,263, publicada el 5 de noviembre de 1986.

Otros mejoradores de detergencia de policarboxilato adecuados se describen en la patente de E.U. 4,144,226, Crutchfield y otros, expedida el 13 de marzo de 1979 y en la patente de E.U. 3,308,067, expedida el 7 de marzo de 1967. Véase también Diehl, patente de E.U. 3,723,322.

Otros mejoradores de detergencia de policarboxilato adecuados para usarse en la presente incluyen los mejoradores de detergencia de conformidad con la fórmula I:



en donde Y es un comonomero o mezcla comonomérica; R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son grupos de extremo de polímero estables en blanqueador y álcali; R<sup>3</sup> es H, OH o alquilo de C<sub>1-4</sub>; M es H, un metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio o amonio sustituido; p es de 0 a 2; y n es por lo menos 10 o mezclas de los mismos.

Los polímeros que se prefieren para usarse en la presente se encuentran en dos categorías. La primera categoría pertenece a la clase de polímeros copoliméricos que se forman a partir de un ácido policarboxílico insaturado tal como ácido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido mesacónico y sales del mismo como primer monómero y un ácido monocarboxílico insaturado tal como ácido acrílico o un ácido alfa alquilacrílico de  $C_{1-4}$  como el segundo monómero. En referencia a la fórmula I anterior, los polímeros que pertenecen a dicha primera clase son aquellos en los que  $p$  no es 0 y  $Y$  se selecciona de los ácidos listados anteriormente aquí. Los polímeros de esta clase que se prefieren son aquellos de conformidad con la fórmula I anterior, en donde  $Y$  es ácido maleico. De igual manera, en una

modalidad preferida  $R^3$  y M son H, y n es tal que los polímeros tienen un peso molecular de 1000 a 400 000 unidades de masa atómica.

La segunda categoría de polímeros preferidos para usarse pertenece a la clase de polímeros en los cuales, en referencia a la fórmula I anterior, p es 0 y  $R^3$  es H o alquilo de  $C_{1-4}$ . En una modalidad preferida n es tal que los polímeros tienen un peso molecular de 1000 a 400 000 unidades de masa atómica. En una modalidad altamente preferida,  $R^3$  y M son H.

Los grupos de extremo de polímero estables en álcali  $R^1$  y  $R^2$  de la fórmula I anterior incluyen en forma adecuada grupos alquilo, grupos oxialquilo y grupos de ácido alquilcarboxílico y sales y ésteres de los mismos.

En lo anterior, n, el grado de polimerización del polímero puede determinarse a partir del peso molecular del polímero promedio dividiendo este último entre el peso molecular del monómero promedio. De esta manera, para un copolímero acrílico-maleico que tenga un peso molecular promedio de 15,500 y que comprenda 30% molar de unidades derivadas de ácido maleico, n es 182 (es decir  $15,500 / (116 \times 0.3 + 72 \times 0.7)$ ).

Las columnas de temperatura controlada a 40°C contra parámetros de polímero de poliestirensulfonato de sodio, disponibles de Polymer Laboratories Ltd., Shropshire, UK, las normas de polímero siendo dihidrogenofosfato de sodio a 0.15 M e hidróxido de tetrametilamonio a 0.02M a pH 7.0 en 80/20 de agua/acetonitrilo.

De todo lo anterior, los polímeros altamente preferidos para usarse en la presente son aquellos de la primera categoría, en la cual n promedia de 100 a 800, preferiblemente de 120 a 400.

Los mejoradores de detergencia que se prefiere usar en la  
5 presente son polímeros de ácido maleico o acrílico, o copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico.

Típicamente, las composiciones granuladas de la presente invención comprenden hasta 50% en peso de la composición total de un mejorador de detergencia o mezclas del mismo, preferiblemente de 0.1% a  
10 20% y muy preferiblemente de 0.5% a 11%.

#### Agentes quelatadores

Preferiblemente, las composiciones granuladas de la presente comprenden además un agente quelatador o mezclas del mismo. Los agentes  
15 quelatadores se desean aquí para ayudar a controlar el nivel de iones de metal pesado libres en los líquidos de lavado/remojo, evitando de esta manera la rápida descomposición del oxígeno liberado por el blanqueador oxigenado. Los agentes quelatadores de aminocarboxilato adecuados que pueden usarse en la presente incluyen ácido dietilentríaminopentaacético,  
20 etilendiaminotetraacetatos (EDTA), N-hidroxietiletilendiaminotriacetatos, nitrilotriacetatos, etilendiaminotetrapropionatos, trietilentetraaminahexaacetatos y etanoldiglicinas, sales de metal alcalino de amonio y amonio sustituido de los mismos o mezclas de los mismos. Agentes

quelatadores adicionales y adecuados incluyen ácido etilendiamino-N,N'-disuccínico (EDDS) o las sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio o amonio sustituido del mismo. Los compuestos de EDDS particularmente adecuados son la forma de ácido libre y la sal de sodio o magnesio, o

5 complejos de los mismos. También otros agentes quelatadores adecuados pueden ser los fosfonatos orgánicos, que incluyen aminoalquilenpoli(alquilenfosfonato), etan-1-hidroxidifosfonatos de metal alcalino, nitrilotrimetilenfosfonatos, etilendiaminotetrametilfosfonatos y dietilentriaminopentametilenfosfonatos. Los compuestos de fosfonato pueden

10 estar presentes ya sea en su forma de ácido o en forma de una sal de metal alcalino. En forma preferible, los compuestos de fosfonato orgánicos cuando están presentes se encuentran en forma de su sal de magnesio.

Las composiciones granuladas de la presente invención pueden comprender en consecuencia de 0 a 5% en peso de las composiciones totales

15 de dichos agentes quelatadores, preferiblemente de 0% a 3%, muy preferiblemente de 0.05% a 2%.

#### Llenadores

Las composiciones granuladas de la presente pueden

20 comprender además una sal llenadora inorgánica tipo llenador tal como sulfatos. Típicamente, las composiciones de la presente invención comprenden hasta 50% en peso de la composición total de un llenador o una



mezcla del mismo, preferiblemente de 0.1% a 20% y muy preferiblemente de 0.5% a 10%.

#### Enzimas

- 5 Las composiciones granuladas de la presente comprenden también típicamente una enzima o una mezcla de la misma. Preferiblemente, las composiciones de la presente comprenden una proteasa o mezclas de la misma. Las enzimas proteasa están presentes normalmente en las modalidades preferidas de la invención a niveles suficientes para proveer
- 10 0.005 a 0.2 unidades (AU) de actividad por gramo de la composición. La enzima proteolítica puede ser de origen animal, vegetal o preferiblemente de microorganismo. Se prefiere más la enzima serina proteolítica de origen bacteriano. Las formas purificadas y no purificadas de enzima pueden usarse. Las enzimas proteolíticas producidas por medio de mutantes química o
- 15 genéticamente modificados se incluyen por definición, ya que son variantes de enzima de estructura cercana. Particularmente preferidas a manera de enzima proteolítica es la enzima serina proteolítica bacteriana obtenida de *Bacillus*, *Bacillus subtilis* y/o *Bacillus licheniformis*. Las enzimas proteolíticas comerciales adecuadas incluyen Alcalase®, Esperase®, Durazym®, Savinase®,
- 20 Maxatase®, Maxacal® y Maxapem® 15 (proteína diseñada Maxacal); Purafect® y subtilisina BPN y BPN' también están disponibles comercialmente. Las enzimas proteolíticas que se prefieren abarcan también serina proteasas bacterianas modificadas tales como aquellas descritas en la solicitud de

patente europea No. 87303761.8, presentada el 28 de abril de 1987 (particularmente páginas 17, 24 y 98), y la cual se llama aquí "Proteasa B", y en la solicitud de patente europea 199,404, Venegas, publicada el 29 de octubre de 1986, la cual se refiere a una enzima serina proteolítica bacteriana

5 modificada que se llama "Proteasa A", en la presente. Se prefiere más lo que se llama aquí "Proteasa C", la cual es una variante triple de una serina proteasa alcalina de *Bacillus* en la cual la tirosina reemplaza a la valina en la posición 104, la serina reemplaza a la asparagina en la posición 123 y la alanina reemplaza a la treonina en la posición 274. La proteasa C se describe

10 en EP 90915958.4, que corresponde a WO 91/06637, publicado el 16 de mayo de 1991 y que se incorpora en la presente a manera de referencia. Las variantes genéticamente modificadas, particularmente de proteasa C también se incluyen aquí.

También adecuada para usarse en la presente es una proteasa

15 llamada aquí "Proteasa D", la cual es una variante de carbonil hidrolasa que tiene una secuencia de aminoácidos no encontrada en la naturaleza y la cual se deriva de una carbonil hidrolasa precursora sustituyendo un aminoácido diferente por una pluralidad de residuos de aminoácidos en una posición a dicha carbonil hidrolasa equivalente a la posición +76 en combinación con una

20 o más posiciones de residuos de aminoácidos equivalentes a las seleccionadas del grupo que consiste de +99, +101, +103, +107 y +123 en *Bacillus emyloliquefaciens* como se describe en las solicitudes de patente concurrentemente presentadas de A. Baeck, C.K. Ghosh, P.P. Greycar, R.R.

Bott y L.J. Wilson, tituladas "Protease-Containing Cleaning Compositions" que tiene el número de serie E.U. 08/136,797 (Caso 5040 de P&G) y "Bleaching Compositions Comprising Protease Enzymas" que tiene el número de serie E.U. 08/136,626, las cuales se incorporan en la presente a manera de  
5 referencia.

Algunas enzimas proteolíticas que se prefieren se seleccionan del grupo que consiste de Savinase®, Esperase®, Maxacal®, Purafect®, BPN®, Proteasa A y Proteasa B y mezclas de las mismas. Se prefieren las enzimas serina proteasa bacterianas obtenidas de *Bacillus subtilis* y/o *Bacillus*  
10 *licheniformis*. Particularmente preferidas son Savinase®, Alcalase®, Proteasa A y Proteasa B.

Típicamente, las composiciones granuladas de la presente comprenden también una amilasa o mezclas de la misma. Se conoce la manipulación de las enzimas para una estabilidad mejorada, por ejemplo, estabilidad oxidante. Véase, por ejemplo J. Biological Chem., vol. 260, No. 11,  
15 Junio 1985, pp 6518-6521. El término "amilasa de referencia" se refiere en adelante aquí a una amilasa fuera del alcance del componente de amilasa de esta invención y contra la cual puede medirse la estabilidad de cualquier amilasa dentro de la invención.

20 La presente invención hace entonces uso de amilasas que tienen estabilidad mejorada en detergentes, especialmente estabilidad oxidante mejorada. Un punto de referencia de estabilidad absoluta conveniente contra la cual amilasas usadas en la presente invención representan una mejora

medible es la estabilidad de TERMAMYL (R) en uso comercial en 1993 y disponible de Novo Nordisk A/S. Esta amilasa TERMAMYL (R) es una "amilasa de referencia". Las amilasas dentro del espíritu y alcance de la invención comparten la característica de ser amilasas "de estabilidad

5 mejorada", caracterizadas, en un mínimo por una mejora medible en uno o más de: estabilidad oxidante, por ejemplo, a peróxido de hidrógeno/tetracetiletilendiamina en solución de pH regulado a 9-10; estabilidad térmica, por ejemplo, a temperaturas de lavado comunes tales como aproximadamente 60°C; o estabilidad alcalina, por ejemplo, a un pH de

10 alrededor de 8 a aproximadamente 11, todas medidas contra la amilasa de referencia mencionada arriba. Las amilasas que se prefieren en la presente pueden demostrar una mejora adicional contra amilasas de referencia que representen un mayor reto, estas últimas amilasas de referencia siendo ilustradas por cualesquiera de las amilasas precursoras de las cuales son

15 variantes las amilasas dentro de la invención. Dichas amilasas precursoras pueden a su vez ser naturales o ser el producto de la manipulación genética. La estabilidad puede medirse usando cualesquiera de las pruebas técnicas descritas en la técnica. Véanse las referencias descritas en WO 94/02597, y documentos ahí que hacen referencia y están incorporados en la presente.

20 En general, las amilasas de estabilidad mejorada de la invención pueden obtenerse de Novo Nordisk A/S o de Genencor International.

Las amilasas que se prefieren aquí tienen la capacidad común de ser derivadas usando la mutagénesis dirigida a sitio de una o más de las

amilasas de *Bacillus*, especialmente las alfa amilasas de *Bacillus*, sin importar si una, dos o varias cepas de amilasa son los precursores inmediatos.

Como se mencionó, se prefiere usar en la presente las amilasas "de estabilidad oxidante mejorada". Dichas amilasas se ilustran de manera no  
5 limitante por las siguientes:

(a) Una amilasa de acuerdo con la anteriormente mencionada WO/94/02597, publicada el 3 de febrero de 1994, que se ilustra mejor por una mutante en la cual se hace la sustitución, usando alanina o treonina (preferiblemente treonina), del residuo de metionina localizado en la posición  
10 197 de la alfa amilasa de *Bacillus licheniformis*, conocida como TERMAMYL (R), o la posición homóloga de una variación de una amilasa progenitora similar tal como *Bacillus amyloliquefaciens*, *Bacillus subtilis*, o *Bacillus stearothermophilus*;

(b) amilasas de estabilidad mejorada tales como las descritas por  
15 Genencor International en un documento titulado "Oxidatively Reistant alfa-Amilases", presentado en la 207 Junta Nacional de la Sociedad Química Norteamericana, 13-17 de marzo de 1994 por C. Mitchinson. Ahí se hizo notar que los blanqueadores en los detergentes para el lavado automático de vajillas inactivan las alfa amilasas pero que se ha logrado amilasas de  
20 estabilidad oxidante mejorada por Genencor de *Bacillus licheniformis* NCIB8061. La metionina (Met) se identificó como el residuo más propenso a ser modificado. La Met fue sustituida, una a la vez, en las posiciones 8, 15, 197, 256, 304, 366 y 348 llevando a mutantes específicos, particularmente

importantes siendo M197L y M197T con la M97T siendo la variante expresada más estable. La estabilidad se midió en CASCADE (R) y SUNLIGHT (R); dichas enzimas están disponibles comercialmente de Genencor bajo el nombre comercial Plurafact Oxam®.

- 5 (c) Se prefieren particularmente en la presente las variantes de amilasa que tienen una modificación adicional en el progenitor inmediato disponibles de Novo Nordisk A/S. Estas amilasas no tienen todavía un nombre comercial pero son aquellas llamadas por el proveedor QL37+M197T. Dichas enzimas están disponibles comercialmente bajo el nombre comercial SP 703
- 10 de Novo.

Cualesquiera otras amilasas de estabilidad oxidante mejorada pueden usarse, por ejemplo, como las derivadas por medio de mutagénesis dirigida a sitio de formas de progenitoras quiméricas, híbridas o mutantes simples de amilasas disponibles.

15

#### Agentes de suspensión de suciedades

- Las composiciones granuladas de la presente también pueden comprender un agente de suspensión de suciedades o una mezcla del mismo, típicamente a un nivel de hasta 20% en peso, preferiblemente de 0.1 a 10%,
- 20 muy preferiblemente de 0.5% a 2%. Los agentes de suspensión de suciedades adecuados incluyen diaminas etoxiladas, poliaminas etoxiladas, polímeros de amina etoxilada como los descritos en EP-A-112 593, incorporado en la presente a manera de referencia. Los agentes de

suspensión de suciedades que se prefiere usar en la presente incluyen polietilendiamina etoxilada que tiene un peso molecular de 140 a 310 antes de la etoxilación, tetraetilenpentamina 15-18 etoxilada, polietilenamina 15-18 etoxilada, etilendiamina 15-18 etoxilada, polietilimina etoxilada que tiene un  
5 peso molecular de 600 a 1800 antes de la etoxilación, y mezclas de las mismas.

#### Sistemas de supresión de espuma

Las composiciones detergentes, cuando se formulan para usarse  
10 en composiciones para el lavado en máquina, comprenden preferiblemente un sistema de supresión de espumas presente a un nivel de 0.01% a 15%, preferiblemente de 0.05% a 10% y muy preferiblemente de 0.1% a 5% en peso de la composición.

Los sistemas de supresión de espumas adecuados para usarse  
15 en la presente invención pueden comprender esencialmente cualquier compuesto antiespuma conocido, incluyendo, por ejemplo, compuestos antiespuma de silicón y compuestos antiespuma de 2-alkil alcohol.

Por compuesto antiespuma se intenta decir en la presente invención cualquier compuesto o mezcla de compuestos que actúe de tal  
20 manera que reduzca la espumación producida mediante una solución de una composición detergente, particularmente en presencia de agitación de esa solución.

Los compuestos antiespuma particularmente preferidos para usarse en la presente invención son los compuestos antiespuma de silicón definidos aquí como cualquier compuesto antiespuma que incluya un componente de silicón. Dichos compuestos antiespuma de silicón contienen  
5 también típicamente un componente de sílice. El término "silicón", en la presente invención, y en general en la industria, abarca una variedad de polímeros de peso molecular relativamente alto que contienen unidades siloxano y un grupo hidrocarbilo de varios tipos. Los compuestos antiespuma de silicón que se prefieren son los siloxanos, particularmente los  
10 polidimetilsiloxanos que tienen unidades de bloqueo de extremos de trimetilsililo.

Otros compuestos antiespuma adecuados incluyen los ácidos grasos monocarboxílicos y sus sales solubles. Estos materiales se describen en la patente de E.U. No. 2,954,347, expedida el 27 de septiembre de 1960 a  
15 Wayne St. John. Los ácidos grasos monocarboxílicos y sus sales para usarse como supresores de espuma tienen típicamente cadenas de hidrocarbilo de 10 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono. Las sales adecuadas incluyen las sales de metal alcalino tales como las sales de sodio, potasio y sales de litio, y las sales de amonio y alcanolamonio.

20 Otros compuestos antiespuma adecuados incluyen, por ejemplo, ésteres grasos de alto peso molecular (por ejemplo, triglicéridos de ácido graso), ésteres de ácido graso de alcoholes monovalentes, cetonas de  $C_{18}$ - $C_{40}$  alifáticas (por ejemplo, estearona), aminotriazinas N-alquiladas tales como tri-



a hexa-alquilmelaminas o di- a tetraalquildiaminoclorotriazinas formadas como productos de cloruro cianúrico con dos o tres moles de una amina primaria o secundaria que contenga 1 a 24 átomos de carbono, óxido de propileno, amida de ácido bis esteárico y los monoestearilfosfatos de metal di-alcalino  
5 (por ejemplo, sodio, potasio, litio) y ésteres de fosfato.

Un sistema supresor de espuma preferido comprende:

(a) un compuesto antiespuma, preferiblemente un compuesto antiespuma de silicón, muy preferiblemente un compuesto antiespuma de silicón que comprenda en combinación:

10 (i) polidimetilsiloxano, a un nivel de 50% a 99%, preferiblemente de 75% a 95% en peso del compuesto antiespuma de silicón;  
y

(ii) sílice, a un nivel de 1% a 50%, preferiblemente de 5% a 25% en peso del compuesto antiespuma de silicón/sílice; en donde dicho  
15 compuesto antiespuma de sílice/silicón se incorpora a un nivel de 5% a 50%, preferiblemente de 10% a 40% en peso;

(b) un compuesto dispersante, muy preferiblemente que comprenda un copolímero de silicón glicol con estructura de peine con un contenido de polioxialquilenos entre 72 y 78% y una relación de óxido de  
20 etileno a óxido de propileno de 1:0.9 a 1:1.1, a un nivel de 0.5% a 10%, preferiblemente de 1% a 10% en peso; un copolímero de silicón glicol con estructura de peine particularmente preferido de este tipo es DCO544,

disponible comercialmente de DOW Corning bajo el nombre comercial de DCO544;

- (c) un compuesto de fluido de vehiculo inerte, más preferiblemente comprendiendo un alcohol de  $C_{16}$ - $C_{18}$  etoxilado con un grado de etoxilación de 5 a 50, preferiblemente de 8 a 15, a un nivel de 5% a 80%, preferiblemente de 10% a 70% en peso.

Un sistema supresor de espuma en partículas mucho muy preferido se describe en EP-A-0210731 y comprende un compuesto antiespuma de silicón y un material portador orgánico que tiene un punto de fusión en la escala de 50°C a 85°C, en el que el material portador orgánico comprende un monoéster de glicerol y un ácido graso que tiene una cadena de carbono que contiene de 12 a 20 átomos de carbono. El documento EP-A-0210721 describe otros sistemas supresores de espumas en partículas preferidos en los que el material portador orgánico es un ácido graso o alcohol que tiene una cadena de carbono que contienen de 12 a 20 átomos de carbono o una mezcla de los mismos, con un punto de fusión de 45°C a 80°C.

#### Sistemas suavizantes de arcilla

Las composiciones detergentes de la presente invención diseñadas típicamente para lavar telas en una lavadora doméstica pueden contener un sistema suavizante de arcilla que comprenda un compuesto mineral de arcilla y opcionalmente un agente floculante de arcilla.

El compuesto mineral de arcilla es preferiblemente un compuesto de arcilla esmectita. Las arcillas esmectitas se describen en las patentes de E.U.A. Nos. 3,862,058, 3,948,790, 3,954,632 y 4,062,647. Las patentes europeas Nos. EP-A-299,575 y EP-A-313,146 a nombre de The Procter &

- 5 Gamble Company describen agentes floculantes de arcilla poliméricos orgánicos adecuados.

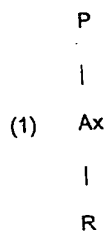
Agentes poliméricos inhibidores de transferencia de colorantes

- Las composiciones detergentes de la presente invención  
10 diseñadas típicamente para lavar telas en una lavadora doméstica pueden comprender adicionalmente de 0.01% a 10%, preferiblemente de 0.05% a 0.5% en peso de agentes poliméricos inhibidores de transferencia de colorantes.

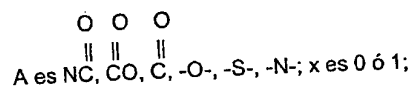
- Los agentes poliméricos inhibidores de transferencia de  
15 colorantes se seleccionan preferiblemente de polímeros de N-óxido de poliamina, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol, polímeros de polivinilpirrolidona, o combinaciones de los mismos.

a) Polímeros de N-óxido de poliamina

- 20 Los polímeros de N-óxido de poliamina adecuados para usarse en la presente invención contienen unidades que tienen la siguiente fórmula estructural:



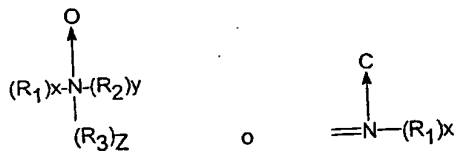
en donde P es una unidad polimerizable, y



- 10 R son grupos alifáticos, alifáticos etoxilados, aromáticos, heterocíclicos o alicíclicos, o cualquier combinación de los mismos, a los cuales el nitrógeno del grupo N-O puede estar fijado o en los que el nitrógeno del grupo N-O sea parte de estos grupos.

El grupo N-O puede estar representado por las siguientes

- 15 estructuras generales:



- 20 en donde R1, R2 y R3 son grupos alifáticos, grupos aromáticos, heterocíclicos o alicíclicos, o combinaciones de los mismos, x y/o y y/o z es 0 ó 1 y en donde el nitrógeno del grupo N-O puede estar fijado o en donde el nitrógeno del grupo N-O forma parte de estos grupos. El grupo N-O puede ser parte de la unidad polimerizable (P) o puede estar fijado a la estructura de base polimérica o a una combinación de ambos.

Los N-óxidos de poliamina adecuados en los que el grupo N-O forma parte de la unidad polimerizable comprenden los N-óxidos de poliamina en donde R se selecciona de grupos alifáticos, aromáticos, alicíclicos o heterocíclicos. Una clase de N-óxidos de dicha poliamina comprende el grupo

5 de los N-óxidos de poliamina en los que el nitrógeno del grupo N-O forma parte del grupo R. Los N-óxidos de poliamina preferidos son aquellos en los que R es un grupo heterocíclico como piridina, pirrol, imidazol, pirrolidina, piperidina, quinolina, acridina, y derivados de los mismos.

Otros N-óxidos de poliamina adecuados son los óxidos de

10 poliamina en los que está fijado el grupo N-O a la unidad polimerizable. Una clase preferida de estos N-óxidos de poliamina comprende los N-óxidos de poliamina que tienen la fórmula general (I), en donde R es un grupo aromático, heterocíclico o alicíclico, en el que el nitrógeno del grupo funcional N-O es parte de dicho grupo R. Ejemplos de estas clases son los óxidos de

15 poliamina en los que R es un compuesto heterocíclico como piridina, pirrol, imidazol, y derivados de los mismos.

Los N-óxidos de poliamina se pueden obtener en casi cualquier grado de polimerización. El grado de polimerización no es crítico, siempre y cuando el material tenga la solubilidad en agua y el poder de suspensión de

20 colorante deseados. Típicamente, el peso molecular promedio está dentro de la escala de 500 a 1,000,000.

b) Copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol

Los copolímeros de N-vinilimidazol y N-vinilpirrolidona adecuados en la presente invención tienen una escala de peso molecular promedio de 5,000 a 50,000. Los copolímeros preferidos tienen una relación molar de N-vinilimidazol a N-vinilpirrolidona de 1 a 0.2.

c) Polivinilpirrolidona

Las composiciones detergentes de la presente invención pueden utilizar también polivinilpirrolidona ("PVP") que tenga un peso molecular promedio de 2,500 a 400,000. Las polivinilpirrolidonas adecuadas están disponibles comercialmente de ISP Corporation, Nueva York, NY y Montreal, Canadá, bajo los nombres de producto PVP K-15 (peso molecular de viscosidad de 10,000), PVP K-30 (peso molecular promedio de 40,000), PVP K-60 (peso molecular promedio de 160,000) y PVP K-90 (peso molecular promedio de 360,000). El PVP K-15 está también disponible de ISP Corporation. Otras polivinilpirrolidonas adecuadas que están disponibles comercialmente de BASF Cooperation incluyen Sokalan HP 165 y Sokalan HP 12.

d) Poliviniloxazolidona

Las composiciones detergentes de la presente invención también pueden utilizar poliviniloxazolidonas como agente polimérico inhibidor de

transferencia de colorantes. Dichas poliviniloxazolidonas tienen un peso molecular promedio de 2,500 a 400,000.

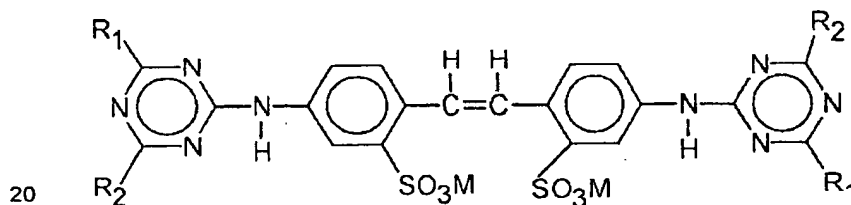
e) Polivinilimidazol

5 Las composiciones detergentes de la presente pueden utilizar también polivinilimidazol como agente polimérico inhibidor de transferencia de colorantes. Dichos polivinilimidazoles tienen un peso molecular promedio de 2,500 a 400,000.

10 Abrillantadores ópticos

Las composiciones detergentes de la presente invención contienen también opcionalmente de alrededor de 0.005% a 5% en peso de ciertos tipos de abrillantadores ópticos hidrófilos.

Los abrillantadores ópticos hidrófilos útiles en la presente  
15 invención incluyen aquellos que tienen la fórmula estructural:



en donde R<sub>1</sub> se selecciona de anilino, N-2-bis-hidroxietilo y NH-2-hidroxietilo;

R<sub>2</sub> se selecciona de N-2-bis-hidroxietilo, N-2-hidroxietil-N-metilamino,

morfilino, cloro y amino; y M es un catión formador de sal tal como sodio o potasio. Cuando en la fórmula anterior R<sub>1</sub> es anilino, R<sub>2</sub> es N-2-bis-hidroxietilo y M es un catión como sodio, el abrillantador es ácido 4,4'-bis[(4-anilino-6-(N-2-bis-hidroxietil)-s-triazin-2-il)amino]-2,2'-estilbendisulfónico y sal disódica.

- 5 Esta especie de abrillantador particular se comercializa bajo el nombre comercial de Tinopal UNPA-GX por Ciba-Geigy Corporation. El Tinopal UNPA-GX es el abrillantador óptico hidrófilo preferido útil en las composiciones detergentes de la presente invención. Cuando en la fórmula anterior R<sub>1</sub> es anilino, R<sub>2</sub> es N-2-hidroxietil-N-2-metilamino y M es un catión
- 10 como sodio, el abrillantador es la sal disódica del ácido 4,4'-bis[(4-anilino-6-(N-2-hidroxietil-N-metilamino)-s-triazin-2-il)amino]-2,2'-estilbendisulfónico. Esta especie de abrillantador particular se comercializa bajo el nombre comercial de Tinopal 5BM-GX por Ciba-Geigy Corporation. Cuando en la fórmula anterior R<sub>1</sub> es anilino, R<sub>2</sub> es morfilino y M es un catión como sodio, el
- 15 abrillantador es la sal de sodio del ácido 4,4'-bis[(4-anilino-6-morfilino-s-triazin-2-il)amino]-2,2'-estilbendisulfónico. Esta especie de abrillantador particular se comercializa bajo el nombre comercial de Tinopal AMS-GX por Ciba-Geigy Corporation.

20 Agentes catiónicos suavizantes de telas

También se pueden incorporar en las composiciones granuladas de la presente invención agentes catiónicos suavizantes de telas. Los agentes catiónicos suavizantes de telas adecuados incluyen las aminas terciarias



insolubles en agua o materiales de amida de cadena doblemente larga como los descritos en GB-A-1 514 276 y EP-B-0 011 340. Los agentes catiónicos suavizantes de telas se incorporan típicamente a niveles totales de 0.5% a 15% en peso, normalmente de 1% a 5% en peso.

5

El procedimiento de remojo de telas

La presente invención abarca procedimientos para remojar telas. De hecho, la presente invención abarca un procedimiento para remojar telas, en el que dichas telas se sumergen en un líquido de remojo que comprende  
10 agua y una cantidad efectiva de una composición granulada como la descrita anteriormente aquí, durante un periodo de tiempo efectivo, y después se retiran de dicho líquido de remojo.

Según se usa en la presente, la expresión "procedimiento de remojo de telas" se refiere a la acción de dejar remojar las telas en un líquido  
15 de remojo que comprende agua y una composición como la descrita anteriormente aquí, durante un periodo de tiempo suficiente como para limpiar dichas telas. En contraste con la operación de lavado típica que utiliza una lavadora, el procedimiento de remojo de la presente permite un tiempo de contacto prolongado entre las telas y el líquido de remojo, típicamente de  
20 hasta 24 horas. El procedimiento de remojo puede llevarse a cabo independientemente de cualquier otro procedimiento, tal como una operación de lavado típica, o un primer paso antes de un segundo paso típico de lavado, o un segundo paso después una primera operación de lavado típica. En los

procedimientos de remojo preferidos de la invención, las telas se dejan remojar durante un periodo que varía de 1 minuto a 24 horas, preferiblemente de 10 minutos a 24 horas, muy preferiblemente de 30 minutos a 18 horas, incluso muy preferiblemente 1 hora a 6 horas. Después de que las telas han  
5 sido sumergidas en dicho líquido de remojo durante un periodo suficiente, pueden retirarse y enjuagarse con agua. Las telas también pueden ser lavadas en una operación de lavado normal después de que hallan sido remojadas, con o sin haber sido enjuagadas entre la operación de remojo y la operación de lavado subsecuente.

10 En el procedimiento de remojo de la presente, una composición de remojo descrita anteriormente aquí se diluye en una cantidad adecuada de agua para producir un líquido de remojo. Las dosis adecuadas pueden variar de 40 a 55 gramos de composición de remojo en 3.5 a 5 litros de agua, hasta  
15 90 a 100 gramos de composición de remojo en 20 a 45 litros de agua. Típicamente, una dosis es de 40-55 gramos en 3.5 a 5 litros para un remojo concentrado (cubeta/pila). Para el remojo en lavadora, la dosis es de 90-100 gramos en aproximadamente 20 (Europa) a 45 (E.U.) litros de agua. Las telas  
20 que serán remojadas se sumergen después en el líquido de lavado durante un periodo adecuado. Existen factores que pudieran influenciar el rendimiento de remoción de manchas total de los procedimientos en varias suciedades/mugre. Dichos factores incluyen un tiempo de remojo prolongado. De hecho, entre más tiempo se remojen las telas, mejores serán los resultados finales. De esta manera, las instrucciones en las composiciones de

remojo disponibles comercialmente recomiendan idealmente un tiempo de remojo nocturno, es decir, 8 horas hasta 24 horas. Una ventaja de la presente invención es que se obtienen resultados efectivos incluso en operaciones de remojo cortas, típicamente de menos de 30 minutos. Otro factor es la

5 temperatura caliente o tibia inicial. De hecho, las temperaturas iniciales más altas de los líquidos de remojo aseguran grandes beneficios en rendimiento. Otra ventaja de la presente invención es que se obtienen resultados efectivos incluso a una temperatura de remojo baja, típicamente de menos de 30°C o incluso menos de 20°C.

10 El procedimiento de la presente es adecuado para limpiar una variedad de telas, pero encuentra una aplicación preferida en el remojo de calcetines, los cuales se exponen particularmente a la acumulación de sedimento y arcilla.

15 El procedimiento de lavado de telas en una lavadora doméstica

La presente invención abarca procedimientos para lavar telas. De hecho, la presente invención abarca un procedimiento para lavar telas en una lavadora doméstica que comprende introducir en un dispositivo de suministro que se coloca en la tina de la lavadora, o introducir en el depósito

20 de suministro de una lavadora, una cantidad efectiva de una composición detergente granulada que comprenda gránulos efervescentes secos como los descritos en la presente.

Los métodos de lavado de ropa en lavadora de la presente comprenden típicamente tratar ropa sucia con una solución de lavado acuosa en una lavadora a la que se le haya suministrado o disuelto una cantidad efectiva de una composición detergente para lavado de ropa en lavadora de conformidad con la invención. Por una cantidad efectiva de la composición detergente se intenta decir de 40 g a 300 g de producto disueltos o dispersos en una solución de lavado con un volumen de 5 a 65 litros, que son dosis de producto típicas y volúmenes de solución de lavado empleados comúnmente en métodos convencionales de lavado de ropa en lavadora.

En un aspecto de uso preferido se emplea un dispositivo de suministro en el método de lavado. El dispositivo de suministro se carga con el producto detergente, y se usa para introducir el producto directamente en la tina de la lavadora antes del inicio del ciclo de lavado. Su capacidad de volumen debe ser tal que pueda contener suficiente producto detergente del que normalmente se usaría en el método de lavado.

Una vez que la lavadora ha sido cargada con la ropa se coloca dentro de la tina el dispositivo de suministro que contiene el producto detergente. Al inicio del ciclo de lavado de la lavadora se introduce agua en la tina y ésta gira periódicamente. El diseño del dispositivo de suministro debe ser tal que permita contener el producto detergente seco pero que después permita liberar este producto durante el ciclo de lavado en respuesta a su agitación mientras la tina gira, y también como resultado de su contacto con el agua de lavado.

Para permitir la liberación de la composición detergente durante el lavado, el dispositivo debe poseer un número de aberturas a través de las cuales pueda pasar el producto. Como alternativa, el dispositivo puede hacerse de un material que sea permeable a líquidos pero impermeable al producto sólido, lo cual permitirá la liberación del producto disuelto. En forma preferible, el producto detergente será liberado rápidamente en el inicio del ciclo de lavado, proveyendo de esta manera concentraciones altas localizadas de producto en la tina de la lavadora en esta etapa del ciclo de lavado.

Los dispositivos de suministro que se prefieren son reutilizables y están diseñados de manera tal que la integridad del contenedor se mantenga tanto en el estado seco como durante el ciclo de lavado. Los dispositivos de suministro especialmente preferidos para usarse con la composición de la invención se han descrito en las siguientes patentes: GB-B-2, 157, 717, GB-B-2, 157, 718, EP-A-0201376, EP-A-0288345 y EP-A-0288346. Un artículo por J. Bland, publicado en Manufacturing Chemist, noviembre de 1989, págs. 41-46 describe también dispositivos de suministro especialmente preferidos para usarse con productos para lavandería granulados que son del tipo comúnmente conocido como el "granulette". Otro dispositivo de suministro que se prefiere para usarse con las composiciones de esta invención se describe en la solicitud de patente de PCT No. WO94/11562. Dispositivos de suministro especialmente preferidos se describen en las solicitudes de patente europeas Nos. de publicación 0343069 y 0343070. Esta última solicitud describe un dispositivo que comprende una cubierta flexible en forma de una bolsa que se

extiende desde un anillo de soporte definiendo un orificio, el orificio estando adaptado para permitir la entrada a la bolsa de producto suficiente para un ciclo de lavado en un procedimiento de lavado. Una porción del medio de lavado fluye a través del orificio al interior de la bolsa, disuelve el producto y la

5 solución pasa después hacia afuera a través del orificio al interior del medio de lavado. El anillo de soporte está provisto con una disposición de enmascaramiento para evitar la salida de producto húmedo y no disuelto, esta disposición comprendiendo típicamente paredes que se extienden en forma

10 o una estructura similar en las cuales las paredes tienen una forma helicoidal. Alternativamente, el dispositivo de suministro puede ser un contenedor flexible tal como una bolsa o saco. La bolsa puede tener una estructura fibrosa recubierta con un material protector impermeable al agua de manera tal que retenga los contenidos como la descrita en la solicitud de patente europea

15 publicada No. 0018678. Como alternativa, puede formarse a partir de un material polimérico sintético insoluble en agua provisto con un borde de sellamiento o cierre diseñado para romperse en el medio acuoso, como el descrito en las solicitudes de patente europeas publicadas Nos. 0011500, 0011501, 0011502, y 0011968. Una forma conveniente de cierre frangible al

20 agua comprende un adhesivo soluble en agua dispuesto a lo largo y sellando un borde de una bolsa formada de una película polimérica impermeable al agua tal como polietileno o polipropileno.

Empaque para las composiciones granuladas

Las modalidades comercialmente vendidas de las composiciones granuladas se pueden empaquetar en cualquier contenedor adecuado incluyendo aquellos contruidos de papel, cartón, materiales de plástico y cualesquiera laminados adecuados.

Forma de las composiciones de limpieza

Las composiciones granuladas pueden hacerse por medio de una variedad de métodos, incluyendo mezclado en seco, extrusión, compresión y aglomeración de los diferentes componentes comprendidos en la composición detergente. El gránulo efervescente seco de la invención puede estar presente en las composiciones de limpieza como un componente separado de la composición, o puede formar parte de o estar añadido a los demás componentes o compuestos de las composiciones.

Las composiciones de limpieza pueden tener una variedad de formas físicas, incluyendo granulada, en escamas, extruidas, de tableta o de barra. Las composiciones de limpieza son particularmente las llamadas composiciones detergentes granuladas concentradas adaptadas para añadirse a una lavadora por medio de un dispositivo en suministro colocado en la tina de la lavadora con la carga de ropa sucia.

El tamaño de partícula promedio de la composición base de las composiciones de limpieza granuladas que contienen la composición formadora de espuma de conformidad con la invención puede ser de 0.1 mm

a 5.0 mm, pero preferiblemente debe de ser tal que no más del 5% de las partículas midan más de 2.5 mm de diámetro, o incluso 1.7 mm, y que no más del 5% de las partículas midan menos de 0.15 mm de diámetro.

El término tamaño de partícula promedio como se define aquí se calcula tamizando una muestra de la composición en un número de fracciones (típicamente 5 fracciones) en una serie de tamices Tyler. Las fracciones de peso obtenidas de esta manera se grafican contra el tamaño de abertura de los tamices. El tamaño de partícula promedio se toma entonces como el tamaño de la abertura a través de la cual pasaría 50% de la muestra.

La densidad global de las composiciones detergentes o de limpieza granuladas que contienen la composición en partículas de conformidad con la presente invención, es típicamente una densidad global de por lo menos 300 g/litro, muy preferiblemente de 500 g/litro o incluso 650 g/litro a 1200 g/litro, más preferiblemente a 850 g/litro.

#### El método de prueba de rendimiento de remoción de manchas

El rendimiento de remoción de manchas de cierta composición sobre una tela sucia, por ejemplo bajo condiciones de remojo, puede evaluarse por medio del siguiente método de prueba. Se forman líquidos para remojo diluyendo por ejemplo 45 g de las composiciones para remojo de la presente en 3.78 litros de agua o 90 g de la composición de remojo en 45 litros de agua. Las telas son después sumergidas en el líquido de remojo resultante durante un tiempo que varía de 1 minuto a típicamente 18 horas.



Finalmente, las telas se retiran de los líquidos de remojo, se enjuagan con agua y se lavan en un procedimiento de lavado regular, de lavado manual o en lavadora, con un detergente regular, con o sin reutilizar el líquido de remojo, y después dichas telas se dejan secar.

5                    Por ejemplo, las telas sucias típicas que serán usadas en esta prueba de rendimiento de remoción de manchas están disponibles comercialmente de EMC (Empirical Manufacturing Company) Cincinnati, Ohio, EUA; tales como manchas de arcilla, pasto, salsa para espagueti, aceite para motores sucio, salsa de carne y sangre sobre diferentes substratos: algodón  
10                    (CW 120) y polialgodón (PCW28).

                    El rendimiento de remoción de manchas puede evaluarse comparando lado por lado las telas sucias tratadas con la composición de conformidad con la presente invención con aquellas tratadas con la de referencia, por ejemplo, la misma composición sin dichos gránulos  
15                    efervescentes secos de conformidad con la presente invención. Se puede usar una escala de graduación visual para asignar diferencias en unidades de puntuación de panel en una escala de 0 a 4.

#### El método de prueba de estabilidad térmica

20                    Para evaluar la estabilidad de cierta composición, se puede colocar una muestra de la misma en un horno cuya temperatura se fije a 60°C. Cuando la muestra alcance la temperatura del horno (60°C), ésta se aísla con una campana adiabática y su temperatura se monitorea durante dos horas. La

velocidad de autocalentamiento se determina (SHR, incremento promedio en temperatura durante la primeras dos horas). Entre más baja sea la SHR más estable será la composición.

5

#### El método de prueba de efervescencia

La efervescencia de cierta composición granulada puede medirse por graduación visual. Una composición de conformidad con la presente invención y una composición de referencia sin los gránulos efervescentes secos, o una composición de referencia en la que los materiales efervescentes están distribuidos de manera uniforme y por separado en la  
10 composición granulada completa, son cada una diluidas individualmente en 5 litros de agua a 35°C y la generación de dióxido de carbono resultante se evalúa mediante graduación visual.

15

#### El método de prueba de disolución

Las características de disolución de cierta composición granulada pueden medirse por medio de graduación visual. Una composición de conformidad con la presente invención y una composición de referencia sin los gránulos efervescentes secos, o una composición de referencia en la que  
20 los materiales efervescentes están distribuidos de manera uniforme y por separado en la composición granulada completa, se diluyen cada una individualmente en dos litros de agua a 5°C. Después se evapora el agua con un evaporador normal con una tela negra en lugar de un papel filtro. Se puede

usar una escala de graduación visual para asignar las diferencias en las unidades de determinación de panel (psu), en una escala de 0 a 4.

#### El método de prueba de suministro

- 5 El suministro puede evaluarse por medio de una prueba estándar usando una lavadora e introduciendo cierta cantidad de composición en el surtidor y haciendo fluir agua durante cierto periodo de tiempo. Después se mide en peso en seco de la composición detergente para lavandería que permanece en el surtidor, en gramos, y se calcula el porcentaje en peso de la
- 10 composición no surtido en la lavadora.

#### Método de prueba de densidad global

- La densidad global de la composición granulada y/o de los gránulos efervescentes secos de la presente invención puede medirse por
- 15 medio de un dispositivo simple de embudo y taza que consiste de un embudo cónico moldeado rigidamente sobre una base y provisto con una válvula de mariposa en su extremidad inferior para permitir que los contenidos del embudo sean vaciados en una copa cilíndrica axialmente alineada dispuesta debajo del embudo. El embudo mide 130 mm de alto y tiene diámetros
- 20 internos de 130 mm y 40 mm en sus extremidades superior y inferior respectivas. Está montado de manera tal que la extremidad inferior se encuentre 140 mm sobre la superficie superior de la base. La taza tiene una altura total de 90 mm, una altura interna de 87 mm y un diámetro interno de 84

mm. Su volumen nominal es de 500 ml. Para llevar a cabo una medición, el embudo se llena con polvo con la mano, la válvula de mariposa se abre y se permite que el polvo sobrellene la taza. La taza llena se remueve del bastidor y se retira el exceso de polvo de la taza basando un implemento de borde recto, por ejemplo, un cuchillo, a través de su borde superior. La taza llena se pesa después y el valor obtenido para el peso del polvo se duplica para proveer una densidad global en g/litro. Se hacen mediciones iguales según se requiera.

Los siguientes ejemplos ilustrarán más la presente invención.

**EJEMPLOS****1) Composiciones para remojo**

Se prepararon las siguientes composiciones para remojo

5 mezclando los ingredientes listados en las proporciones listadas.

	<b><u>Ingredientes</u></b>	<b><u>1</u></b>	<b><u>2</u></b>	<b><u>3</u></b>
		<b>(% p/p)</b>	<b>(% p/p)</b>	<b>(% p/p)</b>
10	Percarbonato de sodio	22	22	22
	Alcohol etoxilado EO 25	2	-	-
	Alcohol etoxilado EO 11	-	2	-
	Alcohol etoxilado EO 50	-	-	2
	Aniónico (LAS/AS/AES)	8	8	8
	DTPA	0.2	0.2	0.2
	TAED	8.3	5	5
	<u>Gránulo efervescente</u>	20	10	10
	<u>seco</u>			
	Bicarbonato de sodio (40%)			
	Carbonato de sodio (16%)			
	Acido málico (44%)			
	C. menores e inertes	hasta 100	hasta 100	hasta 100

	<u>Ingredientes</u>	<u>4</u> (% p/p)	<u>5</u> (% p/p)	<u>6</u> (% p/p)
	Monoestearato de sorbitán (SMS)	2.5	-	-
	Monoestearato de sorbitán EO 20 (SMS EO 20)	-	3.0	-
5	Tristearato de sorbitán EO 20 (STS EO 20)	0.5	-	3.0
	Acido cítrico	10	10	10
	Poliacrilato (Acusol 445 ND <sup>®</sup> )	11	11	11
	Silicato (amorphous; 1.6r)	0.4	0.4	0.4
	Percarbonato de sodio	31	31	31
	NOBS	6	6	6
	TAED	5	5	5
10	Aniónico (LAS/AS/AES)	7	7	7
	Alcohol EO 25	2	2	2
	<u>Gránulo efervescente seco</u>	20	20	20
	Bicarbonado de sodio (40%)			
	Carbonato de sodio (16%)			
	Acido málico (40%)			
	Acido cítrico (4%)			
15	Otros, c. menores e inertes	hasta 100	hasta 100	hasta 100

	Ingredientes	7	8	9
		(% p/p)	(% p/p)	(% p/p)
	Percarbonato de sodio	22	22	22
	Alcohol etoxilado EO 25	2	2	2
5	Aniónico (LAS/AS/AES/NaPS)	10	10	10
	Enzimas (amilasa, lipasa, proteasa)	1.9	1.9	1.9
	Zeolitas	6.0	4.0	2.0
	Polímeros (policarboxilato, carboximetilcelulosa)	7.5	7.5	7.5
	DTPA	0.2	0.2	0.2
	TAED	8.0	8.0	8.0
	NOBS	4.0	-	-
10	Abrillantador	0.15	0.15	0.15
	Sulfato de ftalocianina de Zn	0.06	0.06	0.06
	Hidroxietilidendifosfonato	0.18	0.18	0.18
	Gránulo efervescente seco	20	15	10
	Bicarbonato de sodio (40%)			
	Carbonato de sodio (16%)			
	Acido málico (44%)			
	LAS (6%)			
	C. menores e inertes	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Ingredientes	84		
	<u>10</u> (% v/v)	<u>11</u> (% v/v)	<u>12</u> (% v/v)
Percarbonato de sodio	45	40	35
Aniónico (LAS/AS/AES)	8	8	8
DTPA	0.2	0.2	0.2
TAED	8.3	8.3	8.3
Abrillantador	0.15	0.15	0.15
5 Sulfato de ftalocianina de Zn	0.06	0.06	0.06
Enzimas (amilasa, lipasa, proteasa)	1.9	1.9	1.9
Gránulo efervescente seco	20	15	10
Bicarbonato de sodio (40%)			
Carbonato de sodio (16%)			
Acido málico (44%)			
C. menores e inertes	hasta 100	hasta 100	hasta 100

10

TAED es tetraacetilileno.

NOBS es n-nonanoiloxibencensulfonato.

NaPS es parafinsulfonato de sodio.

DTPA es ácido dietilentriaminopentaacético.

15 LAS es alquilbencensulfonato de C12.

Se forman líquidos para remojo diluyendo cada vez 45 g de las composiciones anteriores en entre 3.5 lit. a 5.0 lit. de agua. Después se sumergen 0.5 a 2 kg de telas cada vez en dicho líquido de remojo. Los periodos de remojo para los líquidos de remojo que comprenden cualquiera de

20 las composiciones de remojo 1 a 12 son típicamente de 1 minuto a 24 horas.

Finalmente, las telas se remueven de los líquidos de remojo, se enjuagan con agua y se lavan con un procedimiento de lavado regular, lavado a mano o lavado en una lavadora, con un detergente regular, con o sin



reutilizar el líquido de remojo, y después dichas telas se dejan secar. Se obtiene un rendimiento de remoción de manchas excelente con estas composiciones sobre varias manchas incluyendo manchas grasosas y/o manchas enzimáticas y/o manchas blanqueables y similares.

5

**Ejemplo del procedimiento para fabricar los gránulos efervescentes secos de conformidad con la presente invención**

Se puede llevar a cabo el siguiente procedimiento para formar un granulo efervescentes seco que consiste de 40% en peso del granulo total de bicarbonato, 40% en peso de ácido málico, 16% en peso de carbonato y 4% en peso de ácido cítrico. En un primer paso, los ingredientes respectivos se mezclan entre sí a niveles respectivos. Después la mezcla obtenida se incorpora en un Pharmapaktor L200/50P® disponible comercialmente de Hosokawa Bepex GmbH. La distancia entre los rodillos es de aproximadamente 5 cm, la fuerza de prensado aplicada durante el paso de compactación es aproximadamente de 60 kN, la velocidad del rodillo es de aproximadamente 15 rpm y la del gusano de alimentación es de aproximadamente 14 rpm. En el Pharmapaktor L200/501® la mezcla se fuerza entre los rodillos de compactación de manera tal que forme una hojuela/lámina compactada. Esta hojuela/lámina compactada es después molida con un Flake Crusher FC 200® con un tamaño de malla de 1.2 mm. Se instala una cabeza de varilla sobre el Flake Crusher FC 200®. La temperatura de procesamiento es de aproximadamente 25°C. Los gránulos resultantes se

incorporan después en una composición granula de conformidad con la presente invención (por ejemplo, composiciones 4 a 6 anteriores).

## **II) Composiciones detergentes para lavado de ropa en lavadora**

5 En las composiciones detergentes, las identificaciones de componente abreviadas tienen los siguientes significados:

LAS: Alquilbencensulfonato de sodio lineal de C<sub>12</sub>

TAS: Seboalquilsulfato de sodio

C45AS: Alquilsulfato de sodio lineal de C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>

10 MES: Ester  $\alpha$ -sulfometílico de ácido graso de C<sub>18</sub>

C<sub>xy</sub>EzS: Alquilsulfato de sodio ramificado de C<sub>1x</sub>-C<sub>1y</sub> condensado con z moles de óxido de etileno

MBAS<sub>x,y</sub>: Alquilsulfato de sodio ramificado en la cadena media que tiene un promedio de x átomos de carbono, de los cuales un promedio de y carbonos están comprendidos en las unidades de ramificación (a)

15 C<sub>48</sub>SAS: Alcoholsulfato de sodio de C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> secundario

SADExS: Alquildisulfato de sodio de C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub> de fórmula 2-(R).C<sub>4</sub> H<sub>7</sub>-1,4-(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en donde R = C<sub>10</sub>O C<sub>18</sub>, condensado con z moles de óxido de etileno

20 C<sub>xy</sub>Ez: Un alcohol primario ramificado de C<sub>1x-1y</sub> condensado con z moles de óxido de etileno

	QAS I:	$R_2.N^+(CH_3)_2(C_2H_4OH)$ con $R_2 = 50\%-60\% C_9; 40\%-50\% C_{11}$
	QAS II:	$R_1.N^+(CH_3)(C_2H_4OH)_2$ con $R_1 = C_{12}-C_{14}$
5	Jabón:	Alquilcarboxilato de sodio lineal derivado de una mezcla 80/20 de aceites de sebo y de coco
	TFAA I:	N-metilglucamida de alquilo de $C_{12}-C_{14}$
	TFAA II:	N-metilglucamida de alquilo de $C_{16}-C_{18}$
	TPKFA:	Acidos grasos cortados enteros de $C_{12}-C_{14}$
	STPP:	Tripolifosfato de sodio anhidro
10	Zeolita A I:	Aluminosilicato de sodio hidratado de la fórmula $Na_{12}(Al_0Si_0O_2)_{12} \cdot 27H_2O$ , que tiene un tamaño de partícula primario en la escala de 0.1 a 10 micras.
	Zeolita A II:	Zeolita A I sobresecada
	NaSKS-6:	Silicato estratificado cristalino de la fórmula $\delta-Na_2Si_2O_5$
15	Acido cítrico I:	Acido cítrico anhidro
	Acido cítrico II:	Acido cítrico monohidratado
	Acido málico:	Acido málico anhidro
	Acido maleico:	Acido maleico anhidro
	Acido tartárico:	Acido aspártico anhidro
20	Carbonato I:	Carbonato de sodio anhidro con un tamaño de partícula promedio de $200\mu m$ y $900\mu m$

Carbonato II:	Carbonato de sodio anhidro con un tamaño de partícula promedio de 100µm y 200µm
Bicarbonato:	Bicarbonato de sodio anhidro con una distribución de tamaño de partícula de entre 400µm y 1200µm
5 Silicato:	Silicato de sodio amorfo (relación 2.0; SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O)
Sulfato de sodio:	Sulfato de sodio anhidro
Citrato:	Citrato trisódico dihidratado de 86.4% de actividad con una distribución de tamaño de partícula de entre 425µm y 850µm
10 MA/AA:	Copolímero de 1:4 de ácido maleico/ácido acrílico con un peso molecular promedio de aproximadamente 70,000
CMC:	Carboximetilcelulosa de sodio
Proteasa:	Enzima proteolítica de actividad 4KNPU/g comercializada por Novo Industries A/S bajo el nombre comercial de Savinase
15 Alcalasa:	Enzima proteolítica de actividad 3AU/g comercializada por Novo Industries A/S
Celulasa:	Enzima celulítica de actividad 1000CEVU/g comercializada por Novo Industries A/S bajo el nombre comercial de Carezyme
20 Amilasa:	Enzima amilolítica de actividad 60KNU/g comercializada por Novo Industries A/S bajo el nombre comercial de Termamyl 60T

	Lipasa:	Enzima lipolítica de actividad 100kLU/g comercializada por Novo Industries A/S bajo el nombre comercial de Lipolase
	Endolasa:	Enzima endoglucanasa de actividad 3000CEVU/g comercializada por Novo Industries A/S
5	PB4:	Perborato de sodio anhidro tetrahidratado de fórmula nominal $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
	PB1:	Blanqueador de perborato de sodio anhidro monohidratado de fórmula nominal $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
10	Percarbonato:	Percarbonato de sodio de fórmula nominal $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
	NAC-OBS:	(Nonamido caproil) oxibencensulfonato en forma de sal de sodio
	NOBS:	Nonanoiloxibencensulfonato en forma de sal de sodio
	DPDA:	Acido diperoxidodecanoico
15	PAP:	Acido N-ftaloilamidoperoxicaipoico
	NAPAA:	Acido nonanoilamidoperoxoadípico
	NACA:	Acido 6 nonilamino-6-oxo-caproico
	TAED:	Tetraacetiletilendiamina
20	DTPMP:	Dietilentriaminopenta(metilenfosfonato), comercializado por Monsanto bajo el nombre comercial de Dequest 2060.
	Blanqueador fotoactivado:	Ftalocianina de zinc sulfonada encapsulada en polímero soluble en blanqueador de dextrina

	Abrillantador 1:	4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo disódico
	Abrillantador 2:	4,4'-bis(4-anilino-6-morfolino-1.3.5-triazin-2-il)amino)estilben-2:2'-disulfonato
	HEDP:	Acido 1,1-hidroxietandifosfónico
5	PVNO:	N-óxido de polivinilpiridina
	PVPVI:	Copolímero de polivinilpirrolidona y vinilimidazol
	QEA:	bis((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> )(CH <sub>3</sub> )-N <sup>+</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> -N <sup>+</sup> -(CH <sub>3</sub> ))bis ((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O)-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> ), en donde n= de 20 a 30
10	SRP 1:	Esteres de extremos bloqueados con estructura de base de oxietileno y tereftaloilo
	SRP 2:	Polímero de bloque corto de poli(1,2-propilen- tereftalato) dietoxilado
	Antiespuma de Silicón:	Controlador de espuma de polidimetilsiloxano con un copolímero de siloxano-oxialquileo como agente dispersante con una relación de dicho controlador de espumas a dicho agente dispersante de 10:1 a 100:1.
15		

En los siguientes ejemplos, todos los niveles están citados en %  
en peso de la composición:

Se prepararon las siguientes composiciones detergentes granuladas para lavandería de alta densidad A a F de utilidad particular bajo condiciones de lavado europeas de acuerdo con la invención:

	A	B	C	D	E	F
5 LAS	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
C25E3	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
C46AS	1.0	2.0	2.5	-	3.0	4.0
C683.4AS	3.0	2.0	5.0	7.0	1.0	0.5
QAS I	-	-	0.8	-	-	0.8
Zeolita A	18.1	18.1	16.1	18.1	18.1	18.1
Zeolita MAP	-	4.0	3.5	-	-	-
Carbonato I	12.0	12.0	11.5	25.5	25.0	25.0
Silicato	1.4	1.4	1.4	3.0	3.0	3.0
MA/AA	0.3	0.3	0.3	0.3	0.36	0.3
10 CMC	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
PB4	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
TAED	1.5	1.5	1.0	1.5	-	1.5
Catalizador de Mn	-	0.03	0.07	-	-	-
DTPMP	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
HEDP	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3
EDDS	-	-	0.4	0.2	-	-
QEA I	1.0	0.8	0.7	1.2	-	0.5
Proteasa	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
15 Amilasa	0.1	0.1	0.4	0.3	0.1	0.1
Lipasa	0.05	0.6	0.7	0.1	0.07	0.1
Blanqueador fotoactivado (ppm)	15 ppm	15 ppm	15 ppm	15 ppm	15 ppm	15 ppm
Abrillantador 1	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Perfume	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Gránulo efervescente seco (ácido málico 44%, bicarbonato de sodio 40%, carbonato de sodio II 10%, LAS 6%)	10	10	15	15	20	20
20 Antiespuma de silicón	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
C. menores/inertes a 100%						

Se prepararon las siguientes composiciones detergentes granuladas para lavandería de acuerdo con la invención G a I, de utilidad particular bajo condiciones europeas de lavado:

	G	H	I
5 LAS	5.25	5.61	4.76
TAS	1.25	1.86	1.57
C45AS	-	2.24	3.89
C25E3S	-	0.76	1.18
C45E7	3.25	-	5.0
C25E3	-	5.5	-
QAS	0.8	2.0	2.0
STPP	19.7	-	-
Zeolita A	-	19.5	19.5
Zeolita MAP	2.0	-	-
10 NaSKS-6/ácido (79:21)	-	10.6	10.6
Carbonato I	4.7	19.3	18.6
Silicato	6.8	-	-
MA/AA	0.8	1.6	1.6
CMC	0.2	0.4	0.4
PB4	5.0	12.7	-
Percarbonato	5.0	-	12.7
TAED	0.5	3.1	-
Catalizador de Mn	0.04	-	-
DTPMP	0.25	0.2	0.2
15 HEDP	-	0.3	0.3
QEA 1	0.9	1.2	-
Proteasa	0.26	0.85	0.85
Lipasa	0.15	0.15	0.15
Celulasa	0.28	0.28	0.28
Amilasa	0.4	0.1	0.1
PVP	0.9	1.3	0.8
Cops	15 ppm	27 ppm	27 ppm
Abrillantador 1	0.08	0.19	0.19
Abrillantador 2	-	0.04	0.04
20 Perfume	0.3	0.3	0.3
Gránulo efervescente seco (ácido málico 40%, ácido cítrico 6%, bicarbonato de sodio 40%, carbonato de sodio 14%)	10	15	5
Antiespuma de silicón	0.5	2.4	2.4
C. menores/inertes a 100%			



Las siguientes son formulaciones para detergentes de alta densidad y que contienen blanqueador de conformidad con la presente invención:

5	Polvo soplado	J	K	L
	Zeolita A	5.0	5.0	15.0
	Sulfato de sodio	0.0	5.0	0.0
	LAS	-	5.0	3.0
	C45AS	3.0	2.0	4.0
	QAS II	-	-	1.5
	DTPMP	0.4	0.4	0.4
	CMC	0.4	0.4	0.4
	MA/AA	4.0	2.0	2.0
	Gránulos efervescentes secos (ácido maleico 30%, bicarbonato de sodio 40%, carbonato de sodio II 14%, PEG)	20.0	5.0	
10	Adiciones en seco:			
	Gránulos efervescentes secos (ácido maleico 30%, bicarbonato de sodio 40%, carbonato de sodio II 14%, PEG 16%)	-	5.0	-
	Gránulos efervescentes secos (ácido tartárico 30%, bicarbonato de sodio 40%, carbonato de sodio I 14%, TAE50 16%)	-	-	5.0
15	Aspersión (sobre partículas)			
	Perfume	0.3	0.3	0.3
	C25E3	-	-	2.0
	Aditivos en seco			
	QEA	-	-	0.5
	Citrato	3.0	-	2.0
	Bicarbonato	-	3.0	-
	Carbonato	8.0	10.0	5.0
	NAC OBS	6.0	-	-
	Catalizador de Manganeseo	-	-	0.3
20	NOBS	-	2.0	-
	PB1 o Percarbonato	14.0	7.0	-
	Oxido de polietileno de PM 5,000,000	-	-	0.2
	Arcilla	-	-	10.0
	Acido cítrico	-	-	1.5
	Proteasa	1.0	1.0	1.0
	Lipasa	0.4	0.4	0.4

Amilasa	0.6	0.6	0.6
Celulasa	0.6	0.6	0.6
Antiespuma de silicón	5.0	5.0	5.0
Aditivos en seco			
Sulfato de sodio	0.0	3.0	0.0
Balance (Humedad y Misceláneos)	100.0	100.0	100.0
Densidad (g/litro)	850	850	850

5

Las siguientes son formulaciones para detergentes de conformidad con la presente invención:

		M	N
10	Gránulos efervescentes secos (ácido maleico 30%, bicarbonato de sodio 40%, carbonato de sodio I 14%, PEG)	10.0	-
	Gránulos efervescentes secos (ácido málico 40%, bicarbonato de sodio 40%, carbonato de sodio II 20%)	-	-
	Aspersión en seco sobre partículas efervescentes		
	C25E3	1.0	4.0
	Perfume	0.5	0.5
	Adiciones en seco		
	HEDP	0.5	0.3
	SKS 6	13.0	10.0
15	Citrato/ácido cítrico I	-	2.0
	Acido málico	2.0	-
	NAC OBS	4.1	-
	TAED	0.8	-
	Percarbonato	20.0	5.0
	SRP 1	0.3	0.3
	Proteasa	1.4	1.4
	Lipasa	0.4	0.4
	Celulasa	0.6	0.6
	Amilasa	0.6	0.6
20	OEA	1.0	-
	Antiespuma de silicón	5.0	5.0
	Abrillantador 1	0.2	0.2
	Abrillantador 2	0.2	-
	Densidad (g/litro)	850	850

Las siguientes son formulaciones para detergentes de alta densidad de conformidad con la presente invención:

		O	P	R
5	Aglomerado			
	C45AS	11.0	14.0	5.0
	QAS I	1.8	2.2	
	Zeolita A	15.0	6.0	15.0
	Carbonato	4.0	8.0	5.0
	AE5			5.0
	TFAA II			5.0
	MA/AA	4.0	2.0	2.0
	CMC	0.5	0.5	0.5
	DTPMP	0.4	0.4	0.4
10	Gránulos efervescentes secos (ácido málico 40%, bicarbonato de sodio 40%, carbonato de sodio II 20%, TAE50 10%, TFAA II 30%)	3.0	-	7.0
	Aspersión			
15	C25E3	1.0	4.0	4.0
	C25E7	5.0	-	-
	Perfume	0.5	0.5	0.5
	Adiciones en seco			
	HEDP	0.5	0.3	0.3
	SKS 6	13.0	10.0	10.0
	Citrato	-	1.0	1.0
	Acido cítrico II	2.0	-	-
	NAC OBS	4.1	6.2	6.2
	TAED	0.8	1.0	1.0
20	Percarbonato	20.0	20.0	20.0
	SRP 1	0.3	0.3	0.3
	Proteasa	1.4	1.4	1.4
	Lipasa	0.4	0.4	0.4
	Celulasa	0.6	0.6	0.6
	Amilasa	0.6	0.6	0.6
	QEA	1.0	-	-
	Antiespuma de silicón	5.0	5.0	5.0
	Abrillantador 1	0.2	0.2	0.2
	Abrillantador 2	0.2	-	-
	Gránulos efervescentes secos (ácido maleico 30%, bicarbonato de sodio 30%, carbonato de sodio I 10%)	2.0	10.0	-
	Densidad (g/litro)	850	850	

**NOVEDAD DE LA INVENCION****REIVINDICACIONES**

- 5            1.- Un gránulo efervescente seco que comprende un ácido, una fuente de carbonato, preferiblemente carbonato y/o bicarbonato, y opcionalmente un aglutinante, en donde dicho ácido, fuente de carbono y opcionalmente aglutinante están en proximidad física cercana.
- 10           2.- Un gránulo de conformidad con la reivindicación 1, que tiene un tamaño de diámetro de 0.001 a 7 mm, preferiblemente menos de 2 mm.
- 3.- Un gránulo de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una densidad global de 500 g/l a 1200 g/l, preferiblemente de 700 g/l a 1100 g/l.
- 15           4.- Un gránulo de conformidad con la cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el cual comprende de 0.1% a 99% en peso del gránulo total, del ácido o una mezcla del mismo, preferiblemente de 3% a 75%, muy preferiblemente de 5% a 60% y más preferiblemente de 15% a 50%, con la condición de que cuando el ácido cítrico esté presente su nivel sea preferiblemente de menos de 20% en peso del gránulo total.
- 20           5.- Un gránulo de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado además porque el ácido es un ácido mono- o policarboxílico o una mezcla del mismo, preferiblemente ácido cítrico, ácido adípico, ácido glutámico, ácido 3-quetoglutarico, ácido citramálico, ácido

tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido málico, ácido succínico y/o ácido malónico en su forma de ácido, sus formas de sal (sales mono-, di- y tri-), en sus formas anhidra y/o hidrata.

6.- Un gránulo de conformidad con cualquiera de las  
5 reivindicaciones anteriores, el cual comprende de 0.1% a 99% en peso del gránulo total, de carbonato y/o bicarbonato, preferiblemente de 30% a 95%, muy preferiblemente de 45% a 85% y más preferiblemente de 50% a 80%.

7.- Un gránulo de conformidad con cualquiera de las  
reivindicaciones anteriores, el cual comprende hasta 50% en peso del gránulo  
10 total, de un aglutinante o una mezcla del mismo, preferiblemente hasta 35% y más preferiblemente hasta 20%.

8.- Un gránulo de conformidad con cualquiera de las  
reivindicaciones anteriores, caracterizado además porque el aglutinante se  
selecciona del grupo que consiste de derivados de celulosa,  
15 carboximetilcelulosa y ácido policarboxílico homo- y copolimérico y sus sales, alquil- y alquilarilsulfonatos y sulfatos de C6-C20, alcoholes etoxilados de C10-C20 que contienen de 5-100 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, polivinilpirrolidonas con un peso molecular promedio de 12 000 a 700 000, polietilenglicoles con un peso promedio de 600 a 10 000, copolímeros de  
20 anhídrido maleico con etileno, éter metilvinílico, ácido metacrílico o ácido acrílico, éteres mono y diglicerólicos de C10-C20, ácidos grasos de C10-C20 y mezclas de los mismos, y preferiblemente es alquilbencensulfonatos de C8-C20.

9.- Un procedimiento para fabricar un gránulo efervescente seco de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicho procedimiento comprende los pasos de: - mezclar primero el ácido, la fuente de carbono y opcionalmente el aglutinante para formar una  
5 mezcla; - someter la mezcla después a un paso de aglomeración, preferiblemente un paso de aglomeración a presión para formar una mezcla aglomerada, - y finalmente la granulación de la mezcla aglomerada en un paso de granulación.

10.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado además porque la densidad global del gránulo efervescente seco que ha sido sometido a dicho paso de aglomeración por presión se incrementa hasta 200 g/l, preferiblemente de 10 g/l a 150 g/l, en comparación con la densidad global de la mezcla resultante que comprende el ácido y bicarbonato y/o carbonato, y opcionalmente el aglutinante, antes de haber  
15 sido sometida a dicho paso de aglomeración a presión.

11.- Un procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 9 ó 10, caracterizado además porque dicho paso de aglomeración a presión es un paso de compactación con rodillo en el que la mezcla resultante se hace pasar entre rodillos de compactación bajo presión, después de lo cual la  
20 mezcla compactada (lámina/hojuela) obtenida de esta manera se granula formando gránulos efervescentes secos y se tamiza opcionalmente.

12.- Una composición granulada que comprende un material efervescente que contiene un ácido y una fuente de carbonato, con lo cual el

ácido y la fuente de carbonato están presentes en un gránulo, y/o el ácido y la fuente de carbonato están presentes por separado en la composición, caracterizado además porque el Índice de Efervescencia (EI) es de por lo menos 10, el Índice de Efervescencia (EI) siendo

$$EI = \frac{(L \times S \times 100)}{M} \times (NC_{inter} + NC_{intra})$$

M

en donde L es el número de grupo ácidos del ácido que tienen un pKa de menos o igual a 6, S es  $\sqrt[3]{}$  (solubilidad en agua del ácido en g/litro, a 25°C), M es el peso molecular del ácido,  $NC_{inter}$  es la densidad de los puntos de contacto entre la fuente de carbonato y el ácido, los cuales están presentes por separado en la composición, por  $mm^3$ , y  $NC_{intra}$  es (la fracción de peso del ácido en dicho gránulo) x (la fracción de peso de la fuente de carbono en dicho gránulo) x 12.

13. Una composición granulada de conformidad con la reivindicación 12, caracterizada además porque el gránulo comprende un gránulo efervescente seco de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

14.- Una composición granulada de conformidad con la reivindicación 12 ó 13, que comprende un gránulo efervescente seco e ingredientes detergentes adicionales que se pueden obtener por medio de un procedimiento que comprende el paso de formar primero un gránulo efervescente seco de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y después la adición del gránulo a los ingredientes detergentes adicionales.

15.- Una composición granulada de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, la cual comprende de 0.1% a 99% en peso de la composición total del gránulo efervescente seco, preferiblemente de 2% a 50%, muy preferiblemente de 3% a 25% y más preferiblemente de 4% a 15%.

5 16.- Una composición granulada de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, la cual comprende un blanqueador oxigenado, preferiblemente una sal de metal alcalino de precarbonato y/o perborato, hasta un nivel de 80% en peso de la composición total, preferiblemente de 2% a 45% y muy preferiblemente de 10% a 40% y preferiblemente un activador de  
10 blanqueo hasta un nivel de 30% en peso de la composición total.

17.- Una composición granulada de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, la cual comprende por lo menos un agente tensioactivo o una mezcla del mismo hasta un nivel de 50% en peso de la composición total, preferiblemente de 1% a 30% y muy preferiblemente de 5%  
15 a 20%, comprendiendo preferiblemente un agente tensioactivo no iónico.

18.- Una composición granulada de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, que comprende la partícula efervescente seca y un ácido añadido en seco, preferiblemente ácido cítrico o ácido málico, y/o una fuente de carbonato añadida en seco.

20 19.- Una composición granulada de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 19, en forma de un material extruido o una tableta.



20.- Un procedimiento de remojo de telas, en el que dichas telas son sumergidas durante un periodo de tiempo efectivo en un líquido de remojo que comprende agua y una cantidad efectiva de una composición detergente granulada de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 19 anteriores, y después se retiran de dicho líquido de remojo.

21.- El uso de un gránulo efervescente seco de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 anteriores, en una composición granulada que comprende un blanqueador oxigenado, preferiblemente percarbonato y/o perborato, para una estabilidad térmica mejorada de dicha composición bajo almacenamiento.

**RESUMEN DE LA INVENCIÓN**

La presente invención describe gránulos efervescentes secos que comprenden un ácido, una fuente de carbonato y opcionalmente un  
5 aglutinante, en donde dicho ácido, fuente de carbonato y opcionalmente aglutinante están en proximidad física cercana; la invención describe también composiciones granuladas que contienen materiales efervescentes que comprenden un ácido y una fuente de carbonato, la cual tiene un Índice de Efervescencia (EI) de por lo menos 50; las composiciones granuladas se  
10 pueden obtener incorporando dichos gránulos efervescentes secos preformados en dichas composiciones granuladas, especialmente composiciones detergentes; se obtiene una efervescencia mejorada cuando se diluyen estas composiciones detergentes granuladas con agua para obtener un líquido de lavado/remojo, dando como resultado entonces  
15 características mejoradas de disolución/suministro y rendimiento mejorado de remoción de manchas sobre telas sucias.

JN/lrb\*abg\*mvh\*mmr\*amm\*xal\*eos\*jtc\*

P99/1293F